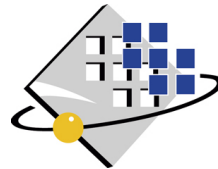




N° D'ORDRE : 8152



**UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

Présentée

Pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

PAR

Claire TAMAIN

**Etude des effets d'irradiation sur le Phosphate Diphosphate de Thorium (β -PDT) ;
conséquences sur la durabilité chimique.**

Soutenue le 14 Décembre 2005 devant la Commission d'examen

M. Gilbert BLONDIAUX (rapporteur)

M. Nicolas DACHEUX

M. Frédérico GARRIDO

M. Jean-Marc MONTEL

M. Saïd OBBADE (rapporteur)

M. Eric SIMONI

*A mes Parents,
A Olivier*

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent au Professeur Michel GENET pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, malgré mes origines polyméristes bien éloignées de la Radiochimie. Je tiens à remercier chaleureusement Mme Solange HUBERT et le Professeur Eric SIMONI qui m'ont permis d'effectuer ce travail en m'accueillant dans leur laboratoire durant ces trois années.

Ce travail ne serait jamais arrivé à son terme sans l'aide ni l'accompagnement de M. Nicolas DACHEUX, qui a hérité de la lourde tâche d'encadrer cette thèse. Qu'il soit assuré de mes plus sincères remerciements. Outre des compétences scientifiques immenses, il a fait preuve d'une patience remarquable et d'une gentillesse que j'ai particulièrement appréciées à maintes occasions. Il a réussi à me faire partager son enthousiasme pour ce métier d'enseignant-chercheur en me prouvant qu'il était possible d'être performant conjointement en recherche et en enseignement. Son exemple constitue à mes yeux un modèle du genre.

De même, M. Frédérico GARRIDO a joué un rôle central dans ce travail et je tiens à l'en remercier très chaleureusement. Sa disponibilité de tous les instants, son immense gentillesse et son indéniable compétence doublée de sa passion pour la recherche m'ont permis de découvrir avec un grand plaisir le domaine de l'irradiation des solides. Il a grandement contribué à faire naître mon intérêt pour ces sujets. J'ai particulièrement apprécié toutes nos occasions de discussions. Merci également à M. Lionel THOME pour son aide et sa gentillesse : ses conseils ont été particulièrement enrichissants, tant sur le plan scientifique que personnel. Je garde un excellent souvenir de mes contacts avec le CSNSM.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs Gilbert BLONDIAUX, Co-Directeur du GdR NOMADE, et Saïd OBBADÉ, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour avoir accepté juger ce travail en tant que rapporteurs. Je suis également reconnaissante envers Monsieur le Professeur Jean-Marc MONTEL pour avoir examiné ce travail.

J'adresse ma plus grande et sincère reconnaissance à l'ensemble des personnes ayant collaboré activement à ce travail. Je pense en premier lieu aux équipes du CERI et du GANIL, notamment MM. Serge BOUFFARD, Abdenacer BENAYGOUB, et toutes les personnes qui m'ont aidée lors de mes différentes incursions au GANIL. Je n'oublie pas les équipes du LCSM et du CREGU de l'Université Henri Poincaré de Nancy I, notamment Mme Thérèse LHOMME ainsi que MM. Renaud PODOR, Johann RAVAU, Alain KOLHER et Jean-Paul EMERAUX. Outre leur importante contribution scientifique, ils ont fait de chacune de nos virées nancéennes de grands moments de cette thèse. Je tiens également à remercier

chaleureusement M. Jérôme RITT de l'IRSN de Fontenay-aux-Roses pour sa disponibilité et sa bonne humeur lors des séances d'ICP-MS. Merci également à MM Joël EMERY et Vincent FAVAUDON pour leur contributions respectives pour les analyses en RPE et pour les irradiations gamma.

J'adresse toute ma gratitude aux membres du Groupe de Radiochimie de l'IPN d'Orsay pour la bonne ambiance qui y règne et pour les très bons souvenirs qui m'en restera. J'adresse donc un grand merci à Mmes Céline CANNES, Blandine FOUREST, Claire Le NAOUR, Jocelyne RUE et Melle Aurélie HABERT ainsi que MM. Romuald DROT, Pierre-Yves DUGAS, Gérard LAGARDE, Jérôme ROQUES et Didier TRUBERT. Je tiens à adresser un remerciement spécial aux « deux Nicoles » BARRE et TOURNE pour leur sourire immuable et leur bonne humeur permanente : je ne connais pas de meilleur remontant que les pauses dans le bureau A222 en leur compagnie... Un grand merci également à M. Ahmet ÖZGÜMÜS pour son aide et sa grande gentillesse.

Je tiens également à remercier les thésards du laboratoire pour leur bonne humeur : Melles Guadalupe ALMAZAN-TORRES, Genoveva GARCIA, Maria Vita DI GIANDOMENICO et Nina HINGANT ainsi que MM. Nicolas FINCK et Hadrien PERRON. Ces trois ans auront également été marqués par des discussions sur tous les sujets, mais toujours animées, avec mon fidèle « Co-Bureau » Johan VANDENBORRE dont la gentillesse, la sensibilité, la capacité d'écoute et le sens de l'amitié n'ont d'égal que la force des convictions. Et que dire à Guillaume HEISBOURG, Nicolas CLAVIER, Olivier TERRA et Erwan DU FOU DE Kerdaniel si ce n'est un immense et chaleureux « merci » pour tout ce qu'ils m'ont apporté : une multitude de moments de franche rigolade qui resteront parmi les meilleurs souvenirs de ma thèse et une précieuse amitié pour l'avenir.

En parlant d'amitié, je tiens à remercier vivement tous les ami(e)s du lycée, de prépa, de l'ENS, du badminton et d'ailleurs qui ont chaleureusement animé ma vie à côté de la thèse.

Mon plus grand merci revient naturellement à mes frères et sœur, ainsi qu'à mes parents, qui m'ont permis de faire ces études et qui m'ont soutenue (voire tractée à l'occasion...) pour me permettre d'en arriver là. Une bonne partie du mérite de ce travail leur revient. Quant au reste, il revient sans l'ombre d'un doute à Olivier, qui a vécu cette thèse dans la position probablement la moins enviable : de l'extérieur pour le contenu scientifique, de l'intérieur pour l'accompagnement moral. Merci pour ton soutien, ta compréhension sans faille et ta bonne humeur dont tu ne te déparais jamais... Merci d'être là.

Et pour finir, merci à vous qui êtes sur le point de lire ce mémoire... Si si : ça prouve que ça n'a pas été écrit pour rien ! Bon courage et bonne lecture !

Introduction 1

I. Les matrices d'immobilisation 7

I.1. Présentation, étude du comportement sous irradiation et conséquences sur la durabilité chimique des matrices spécifiques d'immobilisation des actinides mineurs..... 7

I.1.1. La zirconolite 7

I.1.2. Les britholites 10

I.1.3. La monazite et la solution solide monazite-brabantite 14

I.1.4. Le Phosphate Diphosphate de Thorium (β -PDT)..... 17

I.1.4.1. Présentation..... 17

I.1.4.2. Données relatives à la durabilité chimique du β -PDT..... 20

I.1.4.3. Résultats préliminaires concernant la résistance du β -PDT à l'irradiation..... 22

I.1.5. Récapitulatif des propriétés des différentes matrices spécifiques à l'étude 22

I.2. Rappels sur les interactions rayonnement-matière dans le cadre de l'irradiation des solides 24

I.2.1. Interactions ion-matière 25

I.2.1.1. Interactions électroniques 25

I.2.1.2. Interactions nucléaires 27

I.2.1.3. Pouvoir d'arrêt total..... 27

I.2.1.4. Création de défauts..... 28

I.2.1.5. Les différents modèles d'amorphisation..... 30

I.2.1.5.1 Modèle d'amorphisation directe (ou d'impact direct)... 31

I.2.1.5.2 Modèle d'amorphisation par plusieurs impacts..... 32

I.2.1.6. Simulations par le logiciel SRIM.....	32
I.2.2. Interactions rayonnement électromagnétique-matière.....	33
I.2.2.1. L'effet photoélectrique.....	33
I.2.2.2. La diffusion Compton	34
I.2.2.3. Production de paires	35
 II. Synthèse et caractérisation des échantillons frittés de β-PDT et β-PDTU	 41
II.1. Synthèse et caractérisation du PHPTH et du PHPTUH	42
II.1.1. Préparation du PHPTH et du PHPTUH cristallisé.....	42
II.1.2. Caractérisation des précurseurs PHPTH et PHPTUH.....	43
II.2. Synthèse et caractérisation du β-PDT et des solutions solides de β-PDTU associées	47
II.2.1. Préparation des échantillons de β-PDT et de β-PDTU.	47
II.2.2. Caractérisation du produit final	50
II.3. Etude du frittage du β-PDT et des solutions solides de β-PDTU associées	52
II.3.1. Généralités concernant le frittage.....	52
II.3.2. Conditions de frittage du β-PDT et des solutions solides de β-PDTU associées	53
II.3.3. Caractérisation des échantillons frittés	56
II.3.3.1. Contrôle de l'efficacité du frittage	56
II.3.3.2. Contrôle de la nature et de l'homogénéité des échantillons	58

III. Irradiation externe par faisceaux d'ions et rayonnement γ ; conséquences structurales et chimiques 63

III.1. Dispositifs d'irradiation d'ions 64

III.1.1. GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, Caen)..... 64

III.1.2. ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique, la Microanalyse et l'Implantation dans les Solides, Orsay)..... 65

III.1.3. ISL (Ionen Strahl Laboratorium, Berlin) 66

III.2. Evolution structurale du β -PDT sous faisceau d'ions 67

III.2.1. Influence du TEL électronique 68

III.2.1.1. Mise en évidence de l'endommagement (irradiation sous faisceau d'ions xénon de 450 MeV) 68

III.2.1.2. Suivi de l'endommagement in situ par DRX (irradiation sous faisceau d'ions krypton de 840 MeV) 70

III.2.1.2.1 Analyse de la largeur à mi-hauteur des pics 72

III.2.1.2.2 Analyse de l'aire des pics 75

III.2.1.2.3 Evolution des paramètres de maille..... 76

III.2.1.3. Irradiations à plus faible taux d'excitation électronique (faisceau d'ions S de 410 MeV et faisceau d'ions He de 1,6 MeV) 78

III.2.1.3.1 Irradiations sous faisceau d'ions soufre de 410 MeV ... 78

III.2.1.3.2 Irradiations sous faisceau d'ions hélium de 1,6 MeV ... 80

III.2.1.4. Bilan des irradiations sous faisceau d'ions à TEL majoritairement électronique..... 81

III.2.1.4.1 Conséquences de l'irradiation sur la structure du matériau 81

III.2.1.4.2 Conséquences de l'irradiation sur la composition chimique au sein du matériau 83

III.2.2. Influence du TEL nucléaire..... 86

III.3. Comportement du β -PDT sous rayonnement γ 91

III.4. Recuit thermique du matériau 92

III.4.1. Etude isochrone (10 heures)	93
III.4.2. Etude isotherme (T = 750°C).....	95
III.5. Utilisation du β -PDT en tant que matrice de stockage.....	102
 IV. Influence de l'irradiation <i>ex situ</i> sur la durabilité chimique	107
 IV.1. Cinétique de dissolution d'un matériau	108
IV.1.1. Etude bibliographique	108
IV.1.1.1. Application de la théorie du complexe activé aux réactions de surface.....	109
IV.1.1.2. Application de la théorie du complexe activé à la chimie de coordination.....	110
IV.1.1.3. Combinaison des deux approches précédentes	111
IV.1.1.4. Approche expérimentale macroscopique.....	112
IV.1.2. Expression de la vitesse de dissolution dans le cas d'un matériau peu soluble	113
IV.1.3. Paramètres cinétiques influençant la dissolution d'un matériau...	115
IV.1.3.1. Influence de la température.....	115
IV.1.3.2. Influence du pH	115
IV.1.4. Protocole expérimental des tests de lixiviation	116
IV.1.5. Etudes référencées dans la littérature concernant l'influence de l'irradiation sur la dissolution des céramiques.....	117
 IV.2. Etude de la durabilité chimique du β -PDT non irradié	118
IV.2.1. Résultats d'études antérieures sur la cinétique de dissolution du β -PDT	118
IV.2.1.1. Congruence de la dissolution	118

IV.2.1.2. Influence du pH sur la vitesse de dissolution normalisée	120
IV.2.1.3. Influence de la température.....	121
IV.2.2. Tests de lixiviation d'échantillons de β-PDT et de β-PDTU non irradiés	122
 IV.3. Influence de l'irradiation sous faisceaux d'ions sur la durabilité chimique du β-PDT : aspect cinétique	123
 IV.3.1. Influence de la fraction amorphe sur la durabilité chimique.....	123
IV.3.1.1. Influence de la fraction amorphe sur la vitesse de dissolution normalisée.....	124
IV.3.1.2. Influence de la fraction amorphe sur la congruence de la dissolution.....	133
IV.3.1.3. Influence de la fraction amorphe sur l'effet du pH sur la vitesse de dissolution.....	139
IV.3.1.4. Influence de la fraction amorphe sur l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution.....	141
IV.3.1.5. Influence de la fraction amorphe sur l'effet des ions complexants sur la vitesse de dissolution	143
IV.3.2. Influence de la nature (électronique ou nucléaire) du Transfert d'Energie Linéique sur la durabilité chimique.....	145
IV.3.3. Influence du recuit thermique sur la durabilité chimique	146
 IV.4. Influence de l'irradiation sous faisceaux d'ions sur la durabilité chimique du β-PDT : aspect thermodynamique	149
 IV.4.1. Caractérisation de la phase néoformée lors de la saturation du lixiviat	149
IV.4.2. Détermination du produit de solubilité du PHPTH.....	155
 IV.5. Influence de l'irradiation ex situ sous rayonnement γ sur la durabilité chimique du β-PDT	159

V. Influence de l'irradiation <i>in situ</i> sur la durabilité chimique : effet de la radiolyse.....	165
V.1. Rappels concernant la radiolyse en solution aqueuse.....	166
V.1.1. Mécanismes relatifs à la radiolyse dans l'eau pure.....	166
V.1.2. Propriétés physico-chimiques des espèces radiolytiques	168
V.2. Simulation des effets de la radiolyse sur la lixiviation : tests de lixiviation en présence de peroxyde d'hydrogène	169
V.3. Durabilité chimique des échantillons irradiés <i>in situ</i> sous rayonnement γ.....	172
V.3.1. Influence du débit de dose sur la dissolution du matériau	174
V.3.2. Influence de la durée d'irradiation sur la vitesse de dissolution normalisée	176
V.4. Durabilité chimique des échantillons irradiés <i>in situ</i> sous rayonnement α.....	179
V.4.1. Dispositif expérimental	179
V.4.2. Evolution de la solution lors de l'irradiation sous faisceau He^{2+} ...	180
V.4.2.1. Production de H_2O_2 et variation du pH en fonction des conditions d'irradiation (durée d'irradiation, flux ou fluence).....	181
V.4.2.2. Relâchement des radioéléments Th et U.....	183
Conclusion générale	187

Annexe 1. Techniques expérimentales.....	193
A1.1. Techniques relevant de la synthèse des échantillons.....	193
A1.2. Techniques relevant de la caractérisation des échantillons.....	194
A1.3. Techniques associées au frittage.....	196
A1.4. Techniques relevant de la dissolution des échantillons.....	196
 Annexe 2. Indexation des raies de diffraction du PHPTH et du β-PDT	 198
A2.1. PHPTH ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$)	198
A2.2. β-PDT ($\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)$)	199
 Annexe 3. Concentrations en actinides mesurées lors de quelques tests de lixiviation.....	 200
 Annexe 4. Calcul des coefficients d'activité des ions en solution : modèles de correction de force ionique	 206
A4.1. Théorie de Debye-Hückel.....	206
A4.2. Modèle de Davies	207
A4.3. Théorie des Interactions Spécifiques (TIS)	207
A4.4. Modèle de Pitzer	208
 Annexe 5. Données nécessaires à la détermination de la spéciation du thorium et des espèces phosphatées.....	 209
 Annexe 6. Fractions amorphes des échantillons irradiés sous faisceaux d'ions puis lixiviés	 210

Table des figures

Figure 1	Projection selon l'axe b de la structure cristalline de la zirconolite 2M	8
Figure 2	Représentation de la structure de la fluoroapatite selon l'axe c	11
Figure 3	Polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure de la monazite et représentation de la structure de la monazite selon l'axe c	15
Figure 4	Projection de la structure du β -PDT selon l'axe b et polyèdre de coordination du thorium dans le β -PDT	17
Figure 5	Représentation des différentes voies de synthèse du β -PDT	19
Figure 6	Contribution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire d'un ion en fonction de sa vitesse	28
Figure 7	Représentation schématique des différents processus d'interactions ion-solide	29
Figure 8	Variation de la fraction amorphe en fonction de la fluence selon le modèle d'impact direct et selon le modèle d'amorphisation par plusieurs impacts	31
Figure 9	Importance relative des trois effets (photoélectrique, Compton, production de paires) en fonction de l'énergie du photon incident et du numéro atomique du milieu	35
Figure 10	Représentation de la structure du PHPTH dans le plan (ac)	43
Figure 11	Diagramme DRX par la poudre du PHPTH	44
Figure 12	Spectre μ -Raman de $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$	45
Figure 13	Observations de PHPTH pulvérulent par MEB	46
Figure 14	Variation du plan (001) lors de la transformation α -PDT \rightarrow β -PDT	48
Figure 15	Diagrammes DRX enregistrés <i>in situ</i> lors du traitement du PHPTH à différentes températures	49
Figure 16	Diagramme DRX par la poudre du β -PDT (traité à $T = 1250^\circ\text{C}$)	50
Figure 17	Variation de la surface spécifique en fonction de la température de traitement thermique d'échantillons pulvérulents de β -PDTU préparés par précipitation ($x=1,9$) et par « évaporation directe » ($x=0,6$) ; résultats précédemment obtenus pour le β -PDT préparé par « évaporation directe »	51
Figure 18	Variation de l'épaisseur d'échantillons frittés de β -PDTU préparés par précipitation initiale de PHPTUH et par « évaporation directe »	54
Figure 19	Analyse statistique effectuée par MASE du rapport molaire $\text{U}/(\text{U}+\text{Th})$ pour des échantillons frittés de $\text{Th}_3\text{UP}_6\text{O}_{23}$ préparés par « évaporation directe » ou par précipitation initiale du PHPTUH	55

Figure 20	Observations par MEB de pastilles frittées de β -PDTU traitées à 1200°C, 10 heures ; 1250°C, 10 heures	57
Figure 21	Diagramme DRX d'une poudre, d'une pastille de β -PDT frittée et d'une pastille de β -PDT frittée puis broyée	58
Figure 22	Spectre μ -Raman d'un échantillon fritté de β -PDT	59
Figure 23	Représentation schématique des aires expérimentales du GANIL	65
Figure 24	Représentation schématique de l'accélérateur ARAMIS du CSNSM	66
Figure 25	Représentation schématique de l'accélérateur ISL	66
Figure 26	Observations par MEB, à différentes échelles, d'un échantillon fritté de β -PDT irradié (Xe 450 MeV, $2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$) sur la moitié de la surface de l'une des faces, l'autre étant masquée lors de l'irradiation	69
Figure 27	Diagrammes DRX d'une pastille frittée de β -PDT avant et après irradiation (Xe 450 MeV, $2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$)	70
Figure 28	Suivi <i>in situ</i> de l'amorphisation par DRX d'une pastille frittée du β -PDT au cours de l'irradiation (Kr 840 MeV) pour différentes fluences d'irradiation	71
Figure 29	Détail de la Figure 28 (pic (020)) lors du suivi par DRX <i>in situ</i> de l'amorphisation d'une pastille frittée au cours de l'irradiation (Kr 840 MeV) pour différentes fluences d'irradiation	71
Figure 30	Diagramme DRX du silicium ; largeur des pics en fonction de la position angulaire	73
Figure 31	Variation de la largeur à mi-hauteur moyenne normalisée par rapport à la largeur à mi-hauteur du β -PDT non irradié en fonction de la fluence d'irradiation (Kr 840 MeV)	73
Figure 32	Observations par MEB de la surface d'une pastille frittée de β -PDT avant irradiation et après irradiation (Kr 840 MeV) à une fluence de $2,5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et 10^{13} cm^{-2}	74
Figure 33	Variation de la fraction amorphe du β -PDT avec la fluence d'irradiation (Kr 840 MeV)	76
Figure 34	Variation relative des paramètres de maille et du volume de maille du β -PDT en fonction de la fluence d'irradiation (Kr 840 MeV)	77
Figure 35	Variation relative des aires nettes normalisées de différents pics du diagramme de DRX du β -PDT en fonction de la fluence d'irradiation (Kr 840 MeV) pour différents plans cristallographiques	78
Figure 36	Variation de la fraction amorphe d'un échantillon fritté de β -PDTU avec la fluence d'irradiation (S 410 MeV)	79
Figure 37	Observations par MEB de la tranche d'une pastille frittée de β -PDTU irradiée (S 410 MeV, $5.10^{13} \text{ cm}^{-2}$)	80

Figure 38	Observations par MEB de la surface d'une pastille frittée de β -PDTU avant et après irradiation (He 1,6 MeV, $2.10^{16} \text{ cm}^{-2}$)	81
Figure 39	Variation de la fraction amorphe des solutions solides de β -PDT(U) en fonction de la fluence d'irradiation pour différents faisceaux d'ions	82
Figure 40	Comportement du β -PDT sous irradiation en fonction du pouvoir d'arrêt électronique	83
Figure 41	Spectres μ -Raman d'un échantillon de β -PDT fritté avant et après irradiation	85
Figure 42	Spectres par RPE des échantillons de β -PDT irradiés (Kr 840 MeV) à différentes fluences	86
Figure 43	Observation par MEB de la surface d'une pastille frittée de β -PDTU à la frontière entre la zone non irradiée et la zone irradiée (Au 4 MeV, $5.10^{14} \text{ cm}^{-2}$)	87
Figure 44	Variation de la fraction amorphe du β -PDT en fonction de la fluence d'irradiation (Au 4 MeV)	87
Figure 45	Effets de l'irradiation dans le β -PDT selon le pouvoir d'arrêt nucléaire (SRIM 2000) : parcours, profil des interactions électroniques, profil des interactions nucléaires	89
Figure 46	Observations par MEB de la surface d'une pastille frittée de β -PDTU avant et après irradiation γ	92
Figure 47	Variation des diagrammes DRX d'une pastille de β -PDT amorphe (Kr 840 MeV, $2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) au cours du recuit thermique isochrone (paliers de 10 heures)	93
Figure 48	Spectres RPE du β -PDT irradié (Kr 840 MeV, $2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $f_a = 1$) puis recuit à différentes températures pendant 10 heures	94
Figure 49	Observations par MEB de la surface et de la tranche d'une pastille frittée de β -PDTU irradiée (Kr 840 MeV, $2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $f_a = 1$) puis recuite ($T = 750^\circ\text{C}$, 15 h) : avant et après recuit	95
Figure 50	Evolution des diagrammes DRX d'une pastille de β -PDT amorphe (Kr 840 MeV, $2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) au cours du recuit thermique isotherme ($T = 750^\circ\text{C}$)	96
Figure 51	Evolution de la fraction amorphe d'un échantillon fritté de β -PDT au cours des recuits thermiques isothermes (630°C , 750°C , 900°C)	97
Figure 52	Représentations de $\ln(\ln(1/f_a))$ en fonction de $\ln(t)$ pour $T = 630^\circ\text{C}$, 750°C et 900°C : détermination de n et de k (formalisme de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov)	98
Figure 53	Evolution de l'aire nette de différents pics DRX du β -PDT lors du recuit isotherme à 750°C d'un échantillon totalement amorphe	98
Figure 54	Evolution relative des paramètres de maille et du volume de maille lors du recuit isotherme à 750°C d'un échantillon de β -PDT précédemment totalement amorphisé	99

Figure 55	Variation du logarithme népérien de la constante cinétique de recuit thermique en fonction de l'inverse de la température	100
Figure 56	Variation de $\ln(k_{\text{apparent}})$ du recuit des défauts paramagnétiques phosphate en fonction de l'inverse de la température	100
Figure 57	Evolution de la perte de masse normalisée d'un élément dans un matériau peu soluble non lavé et lavé	114
Figure 58	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{Th})$ et $N_L(\text{U})$ lors de la dissolution d'échantillons frittés de solutions solides de β -PDTU (HNO_3 10^{-1}M , $T = 90^\circ\text{C}$, conditions « statiques »)	122
Figure 59	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ et de $N_L(\text{Th})$ obtenus lors de la dissolution (HNO_3 10^{-1}M , $T = 25^\circ\text{C}$) d'échantillons irradiés de β -PDTU pour différentes fractions amorphes	125
Figure 60	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ et de $N_L(\text{Th})$ obtenus lors de la dissolution (HNO_3 10^{-1}M , $T = 90^\circ\text{C}$) d'échantillons irradiés de β -PDTU pour différentes fractions amorphes	126
Figure 61	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ obtenus lors de la dissolution (HNO_3 10^{-1}M , $T = 25^\circ\text{C}$ et 90°C) d'échantillons irradiés de β -PDTU pour différentes fractions amorphes	127
Figure 62	Variation du taux de lixiviation normalisé R_L (HNO_3 10^{-1}M , $T = 25^\circ\text{C}$ et 90°C) d'échantillons frittés de β -PDTU en fonction de la fraction amorphe	127
Figure 63	Variation du rapport $\rho = R_L(\text{U})/R_L(\text{U})_{\text{non irradié}}$ (HNO_3 10^{-1}M , $T = 25^\circ\text{C}$ et 90°C) d'échantillons frittés de β -PDTU en fonction de la fraction amorphe	129
Figure 64	Variation du taux de lixiviation normalisé R_L (HNO_3 10^{-1}M , $T = 25^\circ\text{C}$ et 90°C) d'échantillons frittés de β -PDTU en fonction de la fluence d'irradiation	130
Figure 65	Représentations de l'ajustement de la relation linéaire et de la relation exponentielle avec les points expérimentaux obtenus lors de la lixiviation	131
Figure 66	Observations par MEB de la tranche d'une pastille frittée de β -PDTU préalablement irradiée	132
Figure 67	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{Th})$ lors de la dissolution d'échantillons amorphes de β -PDTU (HNO_3 10^{-1}M et $T = 25^\circ\text{C}$, HNO_3 10^{-1}M et $T = 90^\circ\text{C}$, HNO_3 10^{-4}M et $T = 25^\circ\text{C}$)	133
Figure 68	Variation de la durée de la phase congruente en fonction de la fraction amorphe lors de lixiviation d'échantillons de β -PDTU préalablement irradiés	136
Figure 69	Evolution des pertes de masse normalisées « instantanées » et des pertes de masse normalisées cumulées $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{Th})$ lors de la dissolution des échantillons de β -PDTU amorphe en conditions dynamiques à 25°C	136
Figure 70	Variation du rapport $r = R_L(\text{U})/R_L(\text{Th})$ en fonction du pH du lixiviat (HNO_3 , $T = 25^\circ\text{C}$, conditions « dynamiques ») pour des échantillons de β -PDTU non irradiés et complètement amorphes	138

Figure 71	Variation de la perte de masse normalisée $N_L(U)$ et $N_L(Th)$ en fonction de la racine carrée du temps lors de la dissolution d'un échantillon amorphe de β -PDTU	139
Figure 72	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ et du $N_L(Th)$ lors de la lixiviation (HNO_3 , $T = 25^\circ C$) d'échantillons frittés de β -PDTU amorphes en modes statique et dynamique	140
Figure 73	Variation du $\log(R_L)$ en fonction du pH du milieu lixiviant (HNO_3 , $T = 25^\circ C$) lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU non irradiés et amorphes	140
Figure 74	Variation de la pente obtenue lors de l'ajustement des valeurs expérimentales par la relation (54) en fonction de l'inverse de la température	142
Figure 75	Variation de l'énergie d'activation du processus de dissolution obtenue par la loi d'Arrhenius en fonction de la fraction amorphe, pour des échantillons irradiés puis lixiviés	143
Figure 76	Variation du taux de lixiviation normalisé d'échantillons de β -PDTU irradiés sous faisceau d'ions Au 4 MeV en fonction de la fraction amorphe ou de la fluence	145
Figure 77	Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ et $N_L(Th)$ et de la dérivée $dN_L(U)/dt$ lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU irradiés puis altérés	149
Figure 78	Observations par MEB de la surface d'un échantillon fritté irradié puis altéré (HNO_3 $10^{-1}M$, $T = 90^\circ C$) pendant 135 et 350 jours	150
Figure 79	Observations par MEB de la surface d'un échantillon fritté irradié puis altéré (HNO_3 $10^{-1}M$, $T = 90^\circ C$, $t = 450$ jours)	150
Figure 80	Observations par MEB et observation en mode BSE de la surface d'un échantillon fritté irradié puis altéré (HNO_3 $10^{-1}M$, $T = 90^\circ C$, $t = 800$ jours)	151
Figure 81	Observations par MEB de la surface d'un échantillon fritté irradié puis altéré (HNO_3 $10^{-1}M$, $T = 90^\circ C$, $t = 450$ jours)	152
Figure 82	Cartographies en mode BSE et en mode X-EDS de la surface d'un échantillon fritté de β -PDTU irradié puis altéré	153
Figure 83	Diagramme DRX de la phase précipitée sur un échantillon irradié puis altéré	155
Figure 84	Spectre μ -Raman de la phase précipitée sur un échantillon irradié puis altéré	155
Figure 85	Observation par MEB de la surface d'un échantillon irradié sous rayonnement γ ...	160
Figure 86	Variation du relâchement en uranium après 1 jour de contact en fonction de la concentration en H_2O_2 ($T = 25^\circ C$)	170
Figure 87	Influence du débit de dose sur l'évolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ et $N_L(Th)$ lors des tests de lixiviation (HNO_3 $10^{-1} M$, $T = 25^\circ C$) effectués en partie sous irradiation γ <i>in situ</i> ($t = 50$ heures)	175

Figure 88	Influence du débit de dose sur l'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(U)$ lors des tests de lixiviation (eau distillée, $T = 25^\circ\text{C}$) effectués en partie sous irradiation γ <i>in situ</i> ($t = 50$ heures)	176
Figure 89	Influence de la durée d'irradiation sur l'évolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ et $N_L(Th)$ lors des tests de lixiviation (HNO_3 , 10^{-1} M, $T = 25^\circ\text{C}$) effectués en partie sous irradiation γ <i>in situ</i>	177
Figure 90	Influence de la durée d'irradiation sur l'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(U)$ lors des tests de lixiviation (eau distillée, $T = 25^\circ\text{C}$) effectués en partie sous irradiation γ <i>in situ</i> ($t = 50$ heures)	178
Figure 91	Schéma du dispositif d'irradiation (CERI)	180
Figure 92	Evolution de la concentration de peroxyde d'hydrogène produit en 1 heure d'irradiation	182
Figure 93	Variation de la concentration de peroxyde d'hydrogène en fonction de la fluence et variation de la concentration de peroxyde d'hydrogène produit en 1 heure en fonction du flux	182
Figure 94	Evolution des concentrations en uranium et en thorium relâchés lors de l'irradiation et variation des concentrations en uranium et en thorium relâchés en fonction de la fluence	183

Table des tableaux

Tableau 1	Limite d'incorporation maximale x_{\max} d'un actinide tétravalent dans le β -PDT (β -Th _{4-x} An _x (PO ₄) ₄ P ₂ O ₇). Taux d'incorporation maximaux calculés τ_{calc} et obtenus expérimentalement τ_{exp}	18
Tableau 2	Propriétés mécaniques et physico-chimiques du β -PDT (ou des solutions solides associées)	20
Tableau 3	Taux de lixiviation normalisés (en g.m ⁻² .j ⁻¹) de β -Th ₃ U(PO ₄) ₄ P ₂ O ₇ dans HNO ₃	21
Tableau 4	Etat des lieux des propriétés exigibles des 4 céramiques sélectionnées en tant que matrices potentielles d'immobilisation des actinides mineurs	23
Tableau 5	Résultats de MASE obtenus sur des échantillons de PHPTH et de PHPTUH (Th ₂ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ .H ₂ O et Th _{1,8} U _{0,2} (HPO ₄)(PO ₄) ₂ .H ₂ O)	44
Tableau 6	Résultats de MASE obtenus pour des échantillons pulvérulents de β -PDT et de β -PDTU	52
Tableau 7	Caractéristiques des échantillons frittés de Th _{3,6} U _{0,4} P ₆ O ₂₃ en fonction des conditions de traitement thermique (après un recuit préalable de 5 heures à 450°C)	57
Tableau 8	Résultats des MASE obtenus après traitement thermique des échantillons frittés de β -PDT et de β -PDTU	58
Tableau 9	Récapitulatif de plusieurs propriétés des échantillons frittés de β -PDT et de β -PDTU	60
Tableau 10	Caractéristiques des irradiations effectuées sous faisceaux d'ions	67
Tableau 11	Résultats de MASE obtenus pour des échantillons frittés de β -PDT et de β -PDTU avant et après irradiation (Xe 450 MeV, S 410 MeV, I 170 MeV)	84
Tableau 12	Energies de déplacement moyennes calculées par Dynamique Moléculaire considérées pour les calculs SRIM	88
Tableau 13	Doses intégrées (kGy) reçues par les échantillons de β -PDT et de β -PDTU irradiés sous rayonnement γ	91
Tableau 14	Coefficients n et k du formalisme de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov déterminés aux trois températures de recuit ($T = 630^\circ\text{C}$, 750°C et 900°C)	98
Tableau 15	Estimation des doses équivalentes correspondant aux expériences d'irradiation ...	102
Tableau 16	Doses limites d'amorphisation DI et conditions et énergie d'activation du recuit total pour différents matériaux	103
Tableau 17	Comparaison des taux de lixiviation normalisés (exprimés en g.m ⁻² .j ⁻¹) de la phase cristalline et de la phase amorphe ($T = 90^\circ\text{C}$, H ₂ O)	118
Tableau 18	Taux de lixiviation normalisés $R_L(\text{U})$ et $R_L(\text{Th})$ déterminés lors de la dissolution de β -PDTU pour pH > 1	119

Tableau 19	Vitesse de dissolution normalisée du β -PDT pulvérulent dopé avec des actinides trivalents et des solutions solides en fonction du pH	120
Tableau 20	Taux de lixiviation normalisés du β -PDTU extrapolés à pH = 7 à différentes températures	121
Tableau 21	Taux de lixiviation normalisés $R_L(U)$ et $R_L(Th)$ (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) initiaux ($t = 0$) et après quelques jours (t) sur des échantillons de β -PDTU frittés et non irradiés	123
Tableau 22	Taux de lixiviation normalisés (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) obtenus lors de la dissolution (HNO_3 10^{-1}M) d'échantillons de β -PDTU de fraction amorphe f_a lixiviés à différentes températures	128
Tableau 23	Rapport entre le taux de lixiviation normalisé (HNO_3 10^{-1}M) à différentes températures d'échantillons de β -PDTU de fraction amorphe f_a et le taux de lixiviation normalisé du β -PDTU non irradié	129
Tableau 24	Taux de lixiviation normalisés $R_L(Th)$ et $R_L(U)$ (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) et rapport $r = R_L(U)/R_L(Th)$ lors de la lixiviation (HNO_3) d'échantillons de β -PDTU de fraction amorphe variable	134
Tableau 25	Taux de lixiviation normalisés $R_L(Th)$ et $R_L(U)$ (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) lors de la dissolution (HNO_3 , 25°C) du β -PDTU amorphe	137
Tableau 26	Taux de lixiviation normalisés $R_L(Th)$ et $R_L(U)$ (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU amorphes dans différents milieux	144
Tableau 27	Valeurs des constantes de complexation des ions Th^{4+} , U^{4+} et par les ions nitrate, chlorure, sulfate, hydrogénosulfate, phosphate et hydrogénophosphate	144
Tableau 28	Taux de lixiviation normalisés $R_L(U)$ (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) lors de la dissolution en milieu nitrique ($10\text{-}1\text{M}$) du β -PDTU irradié puis recuit par traitement thermique à différentes températures	147
Tableau 29	Résultats de MASE pour l'échantillon de β -PDTU irradié puis altéré	154
Tableau 30	Détermination du produit de solubilité de $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	157
Tableau 31	Taux de lixiviation normalisés $R_L(U)$ (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) relevés lors de la dissolution d'échantillons de β -PDTU non irradié et de β -PDTU préalablement soumis à une irradiation γ puis lixiviés dans HNO_3 $10\text{-}1\text{M}$	159
Tableau 32	Rendements radiolytiques primaires g selon le TEL et la nature du rayonnement ..	168
Tableau 33	Demi-équations d'oxydo-réduction mettant en jeu les espèces radiolytiques de l'eau	168
Tableau 34	Equilibres acido-basiques mettant en jeu les espèces radiolytiques de l'eau	169
Tableau 35	Résultats de MASE obtenus pour un échantillon fritté de β -PDTU non irradié et à la surface d'un échantillon de β -PDTU lixivié	171
Tableau 36	Taux de lixiviation normalisés et pertes de masse normalisées obtenus lors des lixiviations <i>in situ</i> de β -PDTU dans HNO_3 10^{-1}M ou dans l'eau distillée, à température ambiante et irradiés sous rayonnement γ	173

Tableau 37	Composition de la solution lixivante en contact avec la pastille sous irradiation ..	181
Tableau 38	Pertes de masse normalisées moyennes en uranium (en g.m^{-2}) ramenées à une heure ($T = 25^\circ\text{C}$)	184
Tableau 39	Evolution des paramètres de maille et du volume de maille de la solution solide de β -PDTPu dopé avec 16,4 % en masse	191
Tableau 40	Largeurs à mi-hauteur moyennes des pics DRX du diagramme enregistré pour la solution solide de β -PDT ²³⁹ Pu (16,4% en masse)	191
Tableau 41	Taux de dissolution normalisés (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) obtenus lors des tests de lixiviation à 25°C dans de l'eau sur des échantillons de solutions solides de β -PDT ²³⁹ Pu	191

Introduction

Un grand nombre d'activités industrielles, médicales ou de recherche actuelles engendrent des déchets radioactifs. La gestion de ces déchets est devenue aujourd'hui un enjeu majeur de société. En France, une loi, dite loi « Bataille » [1], votée le 30 décembre 1991 et destinée à coordonner les travaux sur l'avenir des déchets, a défini trois axes autour desquels s'articulent les recherches. Des propositions doivent être formulées sur chacun de ces thèmes à l'échéance de cette loi en 2006.

Deux des trois axes de recherche reposent sur le concept multi-barrières pour assurer le stockage en formation géologique profonde : le colis de déchet constitué de la matrice de confinement et du conteneur, la barrière ouvragée et le milieu géologique doivent être appréhendés de façon à assurer le confinement des radioéléments et empêcher leur dispersion dans la biosphère [2].

L'un des principaux facteurs susceptibles d'affecter la sûreté d'un site de stockage réside dans l'infiltration d'eaux souterraines dont la nature dépend des couches géologiques traversées. Le contact prolongé entre le colis et la solution pourrait provoquer une dégradation de la matrice par dissolution partielle et par conséquent un risque de dispersion des radionucléides. Dans ce scénario accidentel, la matrice de confinement joue le rôle de première barrière. Tout matériau candidat à ce rôle de matrice doit donc impérativement permettre l'incorporation d'une grande quantité de radionucléides et présenter parallèlement une grande résistance à l'altération par les solutions aqueuses. Une autre propriété importante et exigible d'une matrice de confinement de déchets radioactifs concerne sa résistance à l'irradiation. En effet, en conditions de stockage, la matrice est soumise à l'activité des radionucléides qu'elle contient. Notre étude porte sur une matrice destinée aux actinides mineurs majoritairement émetteurs α . A titre d'exemple, pour une matrice contenant 10% en masse de ^{239}Pu , le nombre de désintégrations α par gramme s'établit à environ 3.10^{20} après un million d'années de stockage. Il est donc indispensable de vérifier si, sous l'effet de dégâts d'irradiation, certaines performances de ces matériaux, et notamment sa résistance à l'altération aqueuse, se trouvent modifiées.

A l'heure actuelle, les radionucléides issus des combustibles usés (à l'exception du plutonium et de l'uranium qui sont recyclés à des fins énergétiques) sont immobilisés dans des verres borosilicatés de type « R7T7 » [3]. Cette matrice présente l'intérêt d'être « universelle » en assurant l'incorporation de l'ensemble des radionucléides contenus dans les solutions issues du retraitement du combustible usé. Les propriétés de ces verres, dont

l'utilisation est effective à l'échelle industrielle, sont étudiées depuis plus d'une trentaine d'années. Cependant il paraît également intéressant d'envisager l'utilisation de matériaux permettant d'incorporer spécifiquement les radionucléides, et ce notamment dans le cadre d'un cycle incluant le retraitement du combustible usé puis la séparation poussée, comme c'est le cas en France. L'adaptation de la matrice aux propriétés physico-chimiques du déchet améliorerait probablement la pérennité du stockage. Ainsi, parallèlement à l'étude des verres nucléaires, d'autres recherches sont menées sur des matériaux de type céramique dédiés spécifiquement à une famille de radionucléides. Ces derniers sont généralement incorporés dans la structure cristalline de ces matériaux, au sein d'une ou de plusieurs phases, ou, dans le cas optimal, sous forme de solutions solides. Dans de nombreux cas, l'existence d'analogues naturels contenant des radioéléments sur des échelles de temps géologiques et, pour certains, en quantité importante, apparaissent comme de bonnes garanties de la durabilité chimique de ces matériaux céramiques.

En France, les recherches relatives à ces nouvelles matrices de confinement sont coordonnées au sein du Groupement de Recherche « NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DECHETS » (GdR NOMADE) réunissant des équipes du CEA, du CNRS et de plusieurs universités. Les céramiques étudiées sont destinées à l'immobilisation de radionucléides à vie longue que constituent plusieurs isotopes des actinides mineurs, certains produits de fission ainsi que certaines fractions de plutonium non recyclable. Au sein de ce GdR, quatre matrices céramiques ont été retenues pour le confinement des actinides mineurs [4,5]. Trois sont des matrices phosphatées : la britholite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ [6,7], les monazites $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ [8,9] associées aux brabantites $\text{N}^{\text{II}}_{0,5}\text{M}^{\text{IV}}_{0,5}\text{PO}_4$ [10] et le Phosphate Diphosphate de Thorium (β -PDT) [11]. La dernière est une céramique à base d'ions titanate : la zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ [12,13].

Le groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay travaille depuis plus d'une dizaine d'années sur le Phosphate Diphosphate de Thorium (appelé β -PDT) de formule $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. Outre les études relevant de la synthèse et de la caractérisation de cette céramique, de nombreux travaux ont été menés afin de déterminer sa capacité à incorporer des actinides. La substitution du thorium par des actinides tétravalents de rayons ioniques plus petits ($\text{M} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) a conduit à des solutions solides de formule $\text{Th}_{4-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ pour de larges domaines de composition ($0 \leq x \leq 3$ pour U, $0 \leq x \leq 2,1$ pour Np et $0 \leq x \leq 1,6$ pour Pu). Avec les actinides trivalents tels que ^{241}Am et ^{244}Cm , la substitution est également possible pour des taux de substitution nettement inférieurs (limités à 1% en masse). Par ailleurs, outre leur bonne aptitude au frittage naturel, ces matériaux présentent une grande résistance à la corrosion aqueuse [14-16]. Le β -PDT remplit donc les premières conditions exigibles d'un matériau candidat au conditionnement des actinides.

Il reste à étudier la résistance du β -PDT vis-à-vis de l'irradiation. Ce travail a pour but de vérifier si, sous les effets de l'auto-irradiation subie par le matériau sur le long terme sous l'effet des rayonnements émis par les radionucléides qu'elle contient, certaines performances du β -PDT, et notamment sa résistance à l'altération aqueuse, se trouvent modifiées. Ce travail de thèse a donc pour objectif principal d'évaluer les dégâts d'irradiation sur le β -PDT et d'en analyser les conséquences sur les propriétés physico-chimiques, notamment sur la cinétique et la thermodynamique de sa dissolution. Les radionucléides présentent une puissance thermique élevée et une activité spécifique importante sur le long terme. Ces éléments se désintègrent principalement par décroissance α . Les conséquences de ces désintégrations sont de deux ordres : il y a émission d'un noyau de recul d'énergie comprise entre 70 et 100 keV. Cette particule engendre des déplacements atomiques par chocs balistiques sur une très courte distance de quelques dizaines de nanomètres. Simultanément, une particule α d'énergie comprise entre 4 et 5,5 MeV est émise. Cette particule provoque des ionisations ; par capture de deux électrons, elles deviennent des atomes d'hélium qui s'accumulent dans la structure du matériau.

La difficulté majeure de ces études réside dans les échelles de temps envisagées pour le stockage (plusieurs centaines de milliers d'années), inaccessibles à l'échelle du laboratoire. Il nous a donc fallu adopter des approches permettant de simuler sur des échelles de quelques années les conditions du stockage :

- l'incorporation de fortes concentrations de radionucléides de courtes périodes. Les expériences d'irradiation interne requièrent un dopage du matériau par des radionucléides suffisamment actifs afin de simuler sur une échelle de temps allant de quelques mois à quelques années les doses qui seraient atteintes dans le site de stockage au terme de plusieurs centaines voire du millier d'années. Des expériences de dopage du β -PDT avec du plutonium (^{239}Pu) effectuées en 1996 [17] sont destinées à étudier d'une part l'évolution structurale du β -PDT dopé lors de son vieillissement sous auto-irradiation et, d'autre part, son comportement en milieu lixiviant. Le recours à cette méthode est toutefois limité par la réglementation très stricte en matière de manipulation de produits fortement actifs, ce qui nous a contraints à limiter ce type d'études.

- l'irradiation avec des particules chargées à l'aide d'accélérateurs permet d'atteindre des flux ($\text{particules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) très élevés et de simuler les conditions d'irradiation en situation de stockage en un temps très court. Cependant, les effets de l'irradiation étant limités à une fine couche de surface de l'ordre de quelques micromètres, l'interprétation des résultats expérimentaux surtout lors de la dissolution de ces matériaux s'est avérée très complexe.

- l'irradiation γ permet de simuler les interactions électroniques ainsi que les désexcitations γ qui peuvent intervenir dans les processus de désintégration.

Par ailleurs, nous avons été amenés au cours de ce travail à élargir notre champ d'études aux solutions solides de Phosphate Diphosphate de Thorium et d'Uranium de formule $\beta\text{-Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($\beta\text{-PDTU}$). En effet, ces solides présentent le double intérêt de faciliter les mesures de concentration des espèces relâchées en solution lors de la dissolution, tout en conservant la structure cristalline du $\beta\text{-PDT}$ et donc des propriétés *a priori* similaires vis-à-vis de l'irradiation. Lors des tests de lixiviation de $\beta\text{-PDT}$, on constate que, contrairement au thorium tétravalent qui précipite rapidement, l'uranium demeure très souvent en solution suite à son oxydation en ion moléculaire uranyle [18]. Ce dernier s'avère donc être un meilleur « traceur » de la dissolution que le thorium puisqu'il s'agit d'élément conservatif, c'est-à-dire passant en solution avec les mêmes proportions stœchiométriques qu'au sein du solide.

La première partie de ce travail est consacrée à une revue de la littérature sur les quatre céramiques sélectionnées par le GdR NOMADE et sur l'avancement des recherches dont elles font l'objet. La seconde partie porte sur la synthèse puis la caractérisation d'échantillons de $\beta\text{-PDT}$ et de $\beta\text{-PDTU}$ destinés aux expériences d'irradiation et de lixiviation. Les premières études relatives au comportement du $\beta\text{-PDT}$ et des solutions solides associées irradiés sous faisceaux d'ions de haute énergie ou sous rayonnement γ feront l'objet de la troisième partie dans laquelle nous nous intéresserons aux conséquences structurales de cette irradiation. L'étude de la durabilité chimique de ces échantillons irradiés est présentée dans la quatrième partie de ce manuscrit. Enfin, la cinquième et dernière partie est consacrée à une étude préliminaire concernant les phénomènes de radiolyse intervenant lors de l'irradiation du matériau en présence de solution.

Références bibliographiques

- [1] Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets nucléaires (<http://www.legifrance.gouv.fr>).
- [2] R. Turlay, *Les déchets nucléaires, un dossier scientifique*, éd. R.Turlay, Société Française de Physique, les éditions de Physique, 1997.
- [3] J.P. Moncouyoux, J.P. Nabot, *Clefs CEA*, 46, 56, 2002.
- [4] X. Deschanel, *Rapport technique CEA/DTCD/2004/5*, 2004.
- [5] B. Tissot, dans : « *Commission Nationale d'Evaluation relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs* », rapport n°10, 46, 2004.
- [6] J. Carpena, F. Audubert, D. Bernache, L. Boyer, B. Donazzon, J.L. Lacout, N. Senamaud, dans : « *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI* », Ed. I.G. McKinley & C. McCombie, 506, 543, 1998.
- [7] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 802, 119, 2004.
- [8] L.A. Boatner, B.C. Sales, dans : « *Radioactive Wasteforms for the Future* », Ed. W.Lutze & R.C. Ewing, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 495, 1998.
- [9] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, 2003.
- [10] R. Podor, M. Cuney, C. Nguyen Trung, *Am. Miner.*, 80, 1261, 1995.
- [11] P. Benard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulnes, S. Launay, C. Lindecker, M; Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, 1996..
- [12] B.D. Begg, E.R. Vance, R.A. Day, M. Hambley, S.D. Conradson, dans « *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX* », Ed. W.J. Gray & I.R. Triay, 465, 352, 1997.
- [13] C. Fillet, S. Camaro, *Rapport technique CEA/DCC/DRRV n°99.012*, 1999.
- [14] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 281, 91, 2000.
- [15] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 295, 249, 2001.
- [16] A.C. Thomas, N. Dacheux, J. Aupiais, *J. Nucl. Mater.*, 306, 134, 2002.
- [17] A.C. Thomas, dans « *Etude de la dissolution du Phosphate Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées* », Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO-T-00-09, 2000.
- [18] N. Clavier, dans : « *Elaboration de Phosphate Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU/Monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique* », Thèse de l'université Paris-Sud-11, IPNO-T-04-15, 2004.

I. Les matrices d'immobilisation

En vue du stockage en formation géologique profonde des actinides présents dans les déchets de haute activité et à vie longue, des recherches sont menées afin d'évaluer les diverses propriétés requises pour une matrice dans le but d'immobiliser des radionucléides. La coordination des recherches relatives à ces nouveaux matériaux, assurée au sein du groupe de recherche relatif aux « NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DECHETS » (GdR NOMADE), a conduit à sélectionner quatre matrices céramiques devant répondre aux critères d'exigibilité d'une matrice de confinement : incorporation d'importantes quantités d'actinides (de préférence au sein de solutions solides), bonnes propriétés de densification, bonne durabilité chimique et grande résistance à l'irradiation. Elles font donc l'objet de nombreuses études relatives à leur synthèse, leur aptitude au frittage, leur caractérisation, ainsi qu'à leur résistance à l'altération aqueuse et à l'irradiation.

La première céramique sélectionnée est constituée d'ions titanates : il s'agit de la zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. Les trois autres sont des matériaux phosphatés : la britholite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$, les monazites $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ associées aux brabantites $\text{N}^{\text{II}}_{0,5}\text{M}^{\text{IV}}_{0,5}\text{PO}_4$ et le Phosphate Diphosphate de Thorium (dit β -PDT).

La première partie de ce chapitre est donc consacrée à la présentation de ces quatre matrices d'immobilisation. L'auto-irradiation étant, de par leur utilisation, indissociable de ces matériaux et l'objectif de ce travail étant d'en simuler et étudier les effets, le second paragraphe présente à un bref rappel théorique de l'interaction rayonnement-matière.

I.1. Présentation, étude du comportement sous irradiation et conséquences sur la durabilité chimique des matrices spécifiques d'immobilisation des actinides mineurs

I.1.1. La zirconolite

La zirconolite $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ ($0,8 < x < 1,35$) [1] permet l'incorporation d'actinides trivalents (Pu, Am, Cm,...) ou tétravalents (U, Np, Pu...) par substitution au sein de sites cationiques. L'incorporation d'actinides trivalents met en jeu deux substitutions couplées. Elle s'effectue par remplacement simultané du calcium par l'actinide et du titane par un autre élément trivalent, tel que l'aluminium, lequel assure alors la compensation de charge

conduisant ainsi aux solides de formule générale $\text{Ca}_{1-x}\text{An}^{\text{III}}\text{ZrTi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$. L'incorporation des actinides tétravalents intervient par substitution directe du zirconium sans nécessiter de compensation de charges et conduit à la préparation de composés de formule générale $\text{CaZr}_{1-x}\text{An}^{\text{IV}}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$.

La zirconolite existe sous quatre variétés allotropiques qui lui confèrent la propriété d'incorporer de nombreux éléments [2,3]. La structure principale est la zirconolite 2M. Celle-ci cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$ ($a = 12,445(8) \text{ \AA}$, $b = 7,273(4) \text{ \AA}$, $c = 11,394(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 100,53^\circ$) [4]. Cette structure est constituée d'un empilement de 2 couches d'atomes (Figure 1). La première contient les atomes de titane entourés de 6 atomes d'oxygène tandis que la seconde couche est formée par l'alternance d'atomes de calcium en coordinence VIII et d'un alignement d'atomes de zirconium en coordinence VII. La zirconolite 4M possède également une structure monoclinique de groupe d'espace $C2/c$ mais présente une structure intermédiaire entre celle de la zirconolite 2M et celle du pyrochlore ($a = 12,553(2) \text{ \AA}$, $b = 7,248(2) \text{ \AA}$, $c = 23,081(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 84,799^\circ$) [5]. La zirconolite 3O cristallise dans une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace $Cmca$ ($a = 10,148 \text{ \AA}$, $b = 14,147 \text{ \AA}$ et $c = 7,278 \text{ \AA}$). Enfin, la zirconolite 3T cristallise quant à elle dans une symétrie rhomboédrique ($P3_12$; $a = 7,287 \text{ \AA}$ et $c = 16,886 \text{ \AA}$).

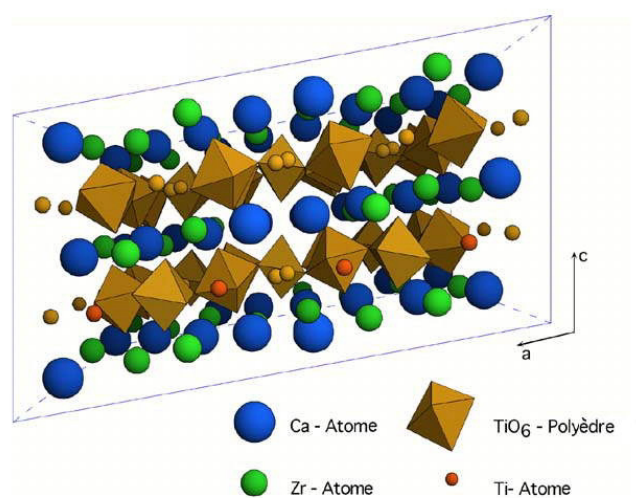


Figure 1. Projection selon l'axe b de la structure cristalline de la zirconolite 2M [6].

Deux méthodes de synthèses ont été mises au point : la première développée par l'ANSTO (Australian Nuclear Science & Technology Organisation) repose sur un procédé sol-gel [7] tandis que la seconde s'appuie sur une méthode de fusion en creuset froid [8]. Ces deux procédés permettent d'obtenir des céramiques incorporant du plutonium et/ou du neptunium jusqu'à des teneurs voisines de 10% en masse d'oxyde [9].

D'après les données acquises entre 25 et 150°C, la zirconolite présente une vitesse de dissolution normalisée dans l'eau distillée inférieure, jusqu'à deux ordres de grandeur, à celle des verres borosilicatés les plus résistants [1]. Le taux de lixiviation normalisé initial (obtenu lors de la mise en contact du solide avec le lixiviat) et déterminé en conditions dites dynamiques (milieu lixiviant fortement renouvelé) à partir de la concentration en ions calcium relâchés dans le lixiviat, est d'environ $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 100°C et de $10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 200°C [10]. Ces résultats mettent en évidence une faible influence de la température sur la vitesse de dissolution, observation corrélée à une faible valeur de l'énergie d'activation du processus de dissolution (15 à 30 kJ.mol⁻¹). Après plusieurs jours de contact entre le solide et la solution, le taux de lixiviation normalisé chute de plusieurs ordres de grandeur, pour atteindre des valeurs inférieures à $10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ suite à la saturation du lixiviat entraînant la précipitation d'hydroxydes de titane, de zirconium et d'aluminium. Ces derniers forment une couche protectrice à la surface de l'échantillon, ce qui ralentit significativement la dissolution du matériau.

La résistance de la zirconolite à l'irradiation a été étudiée en utilisant trois approches : expériences d'irradiation externe, expériences d'irradiation interne par le biais de matériaux dopés avec l'isotope ²³⁸Pu et étude des analogues naturels métamictes.

Sous irradiation externe, la zirconolite subit des évolutions structurales significatives. Certains auteurs observent en premier lieu un gonflement puis une amorphisation du matériau [9]. D'autres ont précisé les étapes intermédiaires précédant l'amorphisation. Selon S.X. Wang *et al.* [11], la zirconolite irradiée sous faisceau d'ions xénon de 1,5 MeV se transforme en premier lieu en structure cubique de type pyrochlore puis en une structure de type fluorine désordonnée pour enfin s'amorphiser. Sous faisceau d'ions plomb de quelques centaines de keV destinés à simuler l'effet des noyaux de recul lors de la désintégration α , la zirconolite est complètement amorphisée pour une fluence de $3.10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [10].

D'après les résultats reportés par C. Fillet *et al.* [10], la zirconolite amorphisée par irradiation externe présente une durabilité chimique similaire à celle de la zirconolite brute. Le taux de lixiviation normalisé initial déterminé dans l'eau distillée, en mode Soxhlet à 100°C, est identique, que le matériau soit irradié ou non, y compris pour un échantillon irradié à une fluence supérieure à 100 fois la limite d'amorphisation. En outre, la diminution du taux de lixiviation normalisé après quelques jours de contact entre le solide et la solution décrit dans le cas de la céramique brute s'observe également dans le cas de la zirconolite amorphe. D'autres auteurs comme R.C. Ewing *et al.* soulignent au contraire l'influence de l'irradiation sur la dissolution du matériau [12] puisqu'ils relèvent que, dans l'eau déionisée à 90°C, le taux de lixiviation normalisé est 15 fois plus élevé pour un échantillon de zirconolite amorphe que pour un échantillon non irradié.

Les échantillons de zirconolite dopés avec l'isotope ^{238}Pu présentent une amorphisation quasiment complète après 2 ans d'accumulation de désintégrations, ce qui correspond à une dose intégrée de $1,3 \cdot 10^{19} \alpha \cdot \text{cm}^{-3}$ [13]. D'après les analyses par diffraction des rayons X, ces échantillons présentent un gonflement de la maille cristalline à l'échelle microscopique, évalué à environ 0,3% pour $10^{18} \alpha \cdot \text{cm}^{-3}$. Le gonflement relevé à l'échelle macroscopique est quant à lui mesuré par pesée hydrostatique dans l'eau : il est estimé à 0,4% dans les mêmes conditions d'irradiation. Ce gonflement engendre des contraintes mécaniques au sein de la céramique ce qui conduit à la formation de microfissures et permet d'expliquer l'écart relevé entre gonflements microscopique et macroscopique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Clinard et Strachan *et al.* [14,15].

Les échantillons dopés avec l'isotope ^{238}Pu ont été soumis à des tests de lixiviation en mode Soxhlet à 100°C. Les vitesses de dissolution déterminées au moyen d'une analyse radiochimique sont estimées à $10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$, ce qui traduit le faible effet de l'auto-irradiation α sur la durabilité chimique des échantillons de zirconolites lors de leur mise en contact avec une solution aqueuse.

La zirconolite présente des analogues naturels entièrement métamictes (dont certains sont âgés de plusieurs milliards d'années) suite aux désintégrations α des atomes de thorium et d'uranium présents initialement dans la structure cristalline à raison de 3 à 5% en masse d'oxyde. La dose intégrée est d'environ $10^{21} \alpha \cdot \text{g}^{-1}$ soit 20 fois la dose critique d'amorphisation.

L'altération en mode statique de ces échantillons est similaire à celle des mêmes échantillons préalablement recuits à 1000°C pour conduire à leur recristallisation. Les états stationnaires de dissolution sont atteints au bout de quelques jours. De même, des zirconolites âgées de 550 millions d'années enrichies en thorium (20% en masse d'oxyde, dose reçue estimée entre $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $2,5 \cdot 10^{21} \alpha \cdot \text{g}^{-1}$) présentent un comportement également très proche de celui de la matrice non irradiée [16].

1.1.2. Les britholites

Les britholites appartiennent à la famille des apatites qui regroupe les composés décrits par la formule générale $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ où M représente un cation divalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ...), XO_4 correspond à un tétraèdre anionique (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} ...) et Y à un site occupé par un anion souvent monovalent (F^- , OH^- , Cl^- ...). Les apatites présentent la capacité d'incorporer un grand nombre d'éléments au sein de leur structure cristalline, ce qui permet d'envisager leur utilisation en tant que matrices d'immobilisation de radionucléides à vie longue. On peut citer

l'iodoapatite vanado-phospho-plombeuse étudiée comme matrice potentielle de conditionnement de l'iode [17].

La fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, qui présente la plus forte occurrence naturelle, est très utile pour décrire simplement la structure apatitique. Elle cristallise dans un système hexagonal (groupe d'espace $P6_3/m$) [18]. Les paramètres de maille reportés dans la littérature sont assez variables [19-21] mais les plus précis conduisent à $a = 9,368(4) \text{ \AA}$ et $c = 6,884(1) \text{ \AA}$ donnant un volume $V = 523,25 \text{ \AA}^3$ ce qui correspond à une densité calculée de 3,201, en bon accord avec la densité mesurée (3,15) [22].

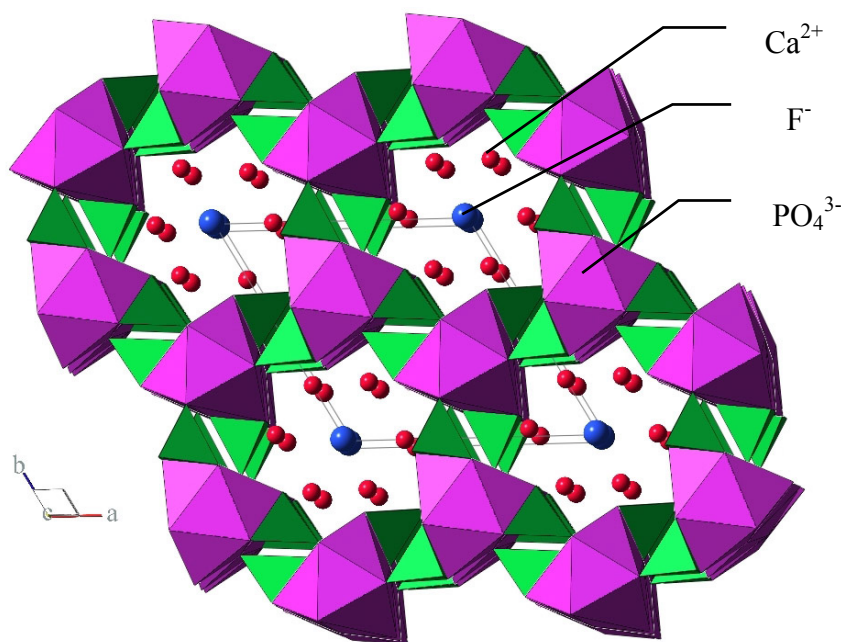


Figure 2. Représentation de la structure de la fluoroapatite selon l'axe c [23].

L'arrangement quasi compact des groupements anioniques PO_4^{3-} forme le squelette de cette structure et fait apparaître deux types de tunnels. Le premier, de diamètre voisin de $2,5 \text{ \AA}$, contient 4 cations Ca^{2+} par maille, chacun entouré de 9 atomes d'oxygène. Cet arrangement définit un site appelé MeI placé sur les axes ternaires du cristal (symétrie de ce site : C_3). Le second tunnel, de diamètre compris entre $3,0$ et $4,5 \text{ \AA}$, contient en sa périphérie les autres cations Ca^{2+} localisés sur le site cationique appelé MeII, de coordinence VII (symétrie de ce site : C_s). Chaque cation Ca^{2+} (MeII) est entouré de 6 atomes d'oxygène qui définissent un tunnel dans lequel est localisé l'anion Y. Les anions Y sont disposés sur l'axe de ces tunnels et leur localisation dépend de leur nature chimique.

Pour assurer l'immobilisation des actinides mineurs tri- et tétravalents, l'utilisation des apatites est aussi envisagée par le biais des britholites, de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$. Le choix de cette formulation phosphosilicatée a été guidé par les études sur les britholites

naturelles observées dans de nombreux gisements tels que celui du Hoggar en Algérie [24, 25]. Les minéraux apatitiques présentent des teneurs en uranium comprises entre 150 et 350 ppm, tandis que celles en thorium varient entre 6000 et 14000 ppm. Dans le réacteur naturel d'Oklo au Gabon [26], les analyses ont révélé la présence d'actinides (moins de 100 ppm en thorium et de 10 à 1000 ppm en uranium [27]) et de produits de fission (Sr, I, Zr, Hf). Dans tous les cas, ces minéraux ont été observés à l'état cristallin, preuve d'une bonne résistance à l'irradiation et à l'altération sur une échelle de temps géologiques.

L'incorporation des actinides s'effectue par le biais de substitutions couplées destinées à conserver l'électroneutralité globale : pour les actinides tétravalents, la substitution (Nd^{3+} , PO_4^{3-}) \Leftrightarrow (An^{4+} , SiO_4^{4-}) conduit à des composés de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{An}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$, le néodyme étant généralement utilisé comme simulant des actinides trivalents [28].

Les britholites ont été généralement préparées par réaction en phase solide à partir d'un mélange de réactifs (CaCO_3 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, SiO_2 , NdF_3 , ...), après traitement thermique à haute température, broyage, mise en forme par pastillage uniaxial puis calcination à 1100°C. Un procédé de pressage à froid a été employé pour réaliser l'incorporation d'actinides tétravalents (Th et U) dans des échantillons monolithiques de britholite, étape préliminaire à la préparation d'échantillons dopés avec du plutonium (^{239}Pu , ^{238}Pu) [6]. Dans le cas du thorium, des solides homogènes et monophasés de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ ont été préparés pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1. En revanche, l'incorporation de l'uranium s'est avérée plus délicate en raison, notamment, de la formation de phases secondaires telles que $\text{CaU}_2\text{O}_{5+x}$ jouant le rôle d'intermédiaires réactionnels. Elle s'est limitée à des teneurs en uranium inférieures à 8% en masse.

La résistance des britholites à l'altération aqueuse est comparable à celle de la zirconolite. En effet, le taux de lixiviation normalisé relevé pour un échantillon de formulation $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ déterminé à partir de la perte de masse normalisée en calcium atteint $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans l'eau distillée à 90°C dans des conditions de fort renouvellement [1]. L'énergie d'activation du processus de dissolution a été estimée à 30 kJ.mol^{-1} [29]. Le logarithme décimal de la vitesse initiale de dissolution normalisée dépend linéairement du pH : ainsi, à titre d'exemple, le taux de lixiviation normalisé s'établit à $0,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à pH = 4 et à $2.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à pH = 7 [30]. Le relâchement préférentiel des ions les plus labiles (principalement les ions fluorure) a permis de démontrer la nature incongruente de la réaction de dissolution dès les premières étapes du processus d'altération [1]. En effet, l'ion F^- peut être aisément échangé par OH^- au sein de la structure cristalline sans engendrer de destruction concomitante [31]. Parallèlement, le néodyme et le phosphore précipitent rapidement sous forme d'un phosphate de néodyme de formule $\text{NdPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ de structure rhabdophane. La formation de cette phase néoformée lors de la saturation du lixiviat conduit à un ralentissement significatif de la vitesse d'altération. D'une manière générale, le comportement

des britholites synthétiques lors des tests de lixiviation paraît identique à celui observé pour des analogues naturels comme l'apatite de Durango [32] ou une fluoroapatite du Brésil [33].

Comme cela a été mentionné précédemment, l'étude des gisements renfermant des apatites a mis en évidence la bonne résistance de ces minéraux à l'irradiation. En effet, les teneurs élevées en uranium et thorium relevées dans ces phases ont conduit à des doses très élevées, car cumulées sur de longues périodes géologiques, sans entraîner leur amorphisation (absence de métamictisation). Dans le réacteur d'Oklo, Sère *et al.* ont estimé le nombre d'évènements α cumulés à $8.10^{18} \alpha.g^{-1}$ [27], valeur très proche de la dose critique d'amorphisation du matériau estimée à $5.10^{18} \alpha.g^{-1}$ [34]. Par contre, la dose intégrée reçue par les apatites du gisement du Hoggar, comprise entre 1.10^{19} et $3.10^{19} \alpha.g^{-1}$ (valeur 2 à 3 fois supérieure à la dose critique d'amorphisation) n'a pas conduit à un matériau métamictite [24,25].

Les études reportées dans la littérature sur les effets de l'irradiation externe des apatites portent d'une part sur l'accumulation d'hélium au sein de la structure cristalline et d'autre part, sur l'effet des noyaux de recul. Ouchani *et al.* ont mis en évidence un phénomène d'exfoliation d'un monocristal de fluoroapatite phosphocalcique $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ sous l'impact d'un faisceau d'ions hélium lors d'une étude par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford [35]. Ce phénomène serait lié à un faible coefficient de diffusion intragranulaire de l'hélium ($D = 10^{-23} cm^2.s^{-1}$ à $25^\circ C$), conduisant à son accumulation au sein du matériau [36]. Il a été néanmoins montré que ce phénomène d'exfoliation n'intervient pas dans le cas d'un matériau polycristallin, probablement en raison de l'évacuation de l'hélium à travers un réseau de microcanaux [36].

Pour de nombreuses céramiques, l'amorphisation sous irradiation s'accompagne d'un gonflement macroscopique volumique allant de 5 à 20% [37], lié à l'apparition de défauts (dislocations, bulles de gaz ou microfissures) mais également à l'expansion des paramètres de maille. L'apatite ne fait pas exception à cette observation. En effet, pour des échantillons de $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ dopés avec du ^{244}Cm , une fluence de $5.10^{18} \alpha.cm^{-2}$ ne permet pas d'atteindre l'état d'amorphisation totale. Mais l'augmentation du paramètre de maille est maximale pour cette valeur de fluence : il contribue à hauteur de 1,3% au gonflement macroscopique de 5% [38]. La suite du processus d'amorphisation voit le gonflement macroscopique atteindre 9,4% tandis que la contribution de la maille élémentaire tombe à zéro.

La fluoroapatite phosphocalcique $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ et la britholite contenant un groupement silicate $Ca_9Nd(SiO_4)(PO_4)_6F_2$ s'amorphisent directement dans la cascade produite par chaque noyau de recul ([39]. En outre, il semble que l'amorphisation soit plus difficile en présence d'un faible nombre de groupements silicate dans la composition. Cette observation semble liée à la capacité du matériau à subir des recuits par irradiation α , capacité facilitée lorsque la proportion de groupements phosphate augmente au détriment des groupements silicate dans la

composition [40]. Le recuit du matériau par les particules α est le processus de recuit prédominant pouvant permettre à la matrice de conserver sa structure cristalline ou un faible niveau d'endommagement. Cette propriété remarquable s'illustre notamment dans le fait que le niveau d'endommagement de la céramique dopée atteint un plateau indépendant du débit de dose, résultant de l'équilibre entre la création de défauts par les noyaux de recul et le recuit par les particules α . Il existe une température critique au delà de laquelle il s'avère impossible d'atteindre l'état d'amorphisation totale sous faisceau d'ions, du fait de la compétition entre le processus d'amorphisation et le processus de recuit activé thermiquement. Cette température a été évaluée à 475 K pour la fluoroapatite [41]. L'énergie d'activation associée au recuit sous irradiation est égale à 0,07 eV.

A ce jour, il n'y a aucune référence dans la littérature traitant de l'influence de l'irradiation externe sur la durabilité chimique des apatites. Des études préliminaires mettent en évidence une influence de l'état de cristallinité puisque le taux de lixiviation normalisé est 100 fois plus élevé dans le cas d'un matériau amorphe par rapport au matériau cristallin [36].

1.1.3. La monazite et la solution solide monazite-brabantite

La monazite est un phosphate de terre rare de formule $\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$, de forte occurrence naturelle, cristallisant dans un système monoclinique (groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$, $Z = 4$) [42]. Les minerais monazitiques renferment de grandes quantités de radioéléments naturels tels que le thorium et l'uranium, notamment en Inde, en Australie et au Brésil, dont les teneurs massiques en ThO_2 et en UO_2 peuvent atteindre respectivement 14,3% et 15,6% [43]. Par ailleurs, les monazites constituent la source principale de thorium de la planète. La capacité de cette structure à incorporer le thorium et l'uranium ainsi que sa grande stabilité explique le grand intérêt porté à cette matrice phosphatée dans le cadre de l'immobilisation des actinides.

La monazite n'est pas le seul phosphate d'ions lanthanides rencontré dans la nature : il existe d'autres structures telles que la rhabdophane $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de structure hexagonale (P3_121 , $Z = 3$) obtenue essentiellement avec des ions terres rares légers, et le xénotime (système quadratique), obtenu pour les ions terres rares de numéro atomique plus élevé ($Z \geq 69$). La calcination de la rhabdophane s'accompagne d'abord de l'élimination d'eau zéolithique entre 200 et 250°C, puis de la transformation irréversible de la rhabdophane anhydre en monazite entre 500 et 900°C [44, 45].

Dans la structure de la monazite, l'ion lanthanide est nonacoordiné : il est lié à des atomes d'oxygène provenant de cinq groupements phosphate monodentates formant une base pentagonale dans le plan équatorial et à deux groupements phosphate bidentates coordonnés de

part et d'autre du plan équatorial. Ces 9 atomes d'oxygène forment autour de l'ion métallique un polyèdre dont la répétition conduit à la formation de chaînes infinies selon l'axe *c* (Figure 3). Aucune des liaisons cation-oxygène n'ayant la même longueur, le polyèdre de coordination apparaît très déformé ce qui peut expliquer en partie que la structure de la monazite puisse incorporer une grande variété de cations.

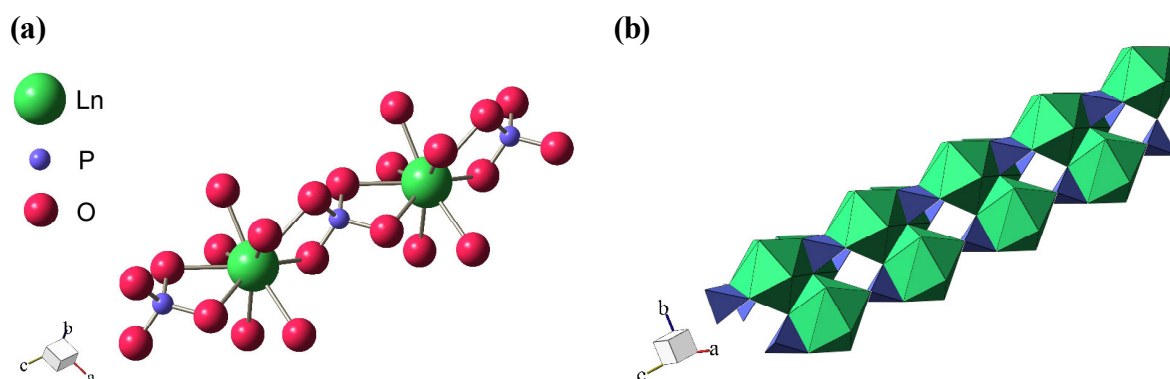


Figure 3. Polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure de la monazite (a) et représentation de la structure de la monazite selon l'axe *c* (b) [46].

L'incorporation d'actinides tétravalents dans la monazite peut intervenir selon différents mécanismes. A faible taux d'insertion (inférieur à 1% en masse), elle se produit *via* des mécanismes lacunaires [47]. En revanche, l'incorporation de quantités importantes d'actinides nécessite des substitutions couplées du type $2 \text{Ln}^{3+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{An}^{4+}$ assurant la compensation de charges nécessaire. La substitution complète de l'ion lanthanide conduit à un solide de formule $\text{Ca}_{0,5}\text{An}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}$ ou U) nommé brabantite [47]. En outre, les systèmes binaires monazite-brabantite $\text{LaPO}_4\text{-Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{LaPO}_4\text{-Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ forment des solutions solides idéales sur tout le domaine de composition [48].

De très nombreuses voies de synthèse des monazites sont décrites dans la littérature. Elles impliquent des procédés par voie humide reposant le plus souvent sur la précipitation d'un précurseur de la monazite, généralement une rhabdophane [49,50] ou sur des procédés par voie sèche particulièrement adaptées à la préparation de monocristaux [51,52]. Ces dernières ne seront pas détaillées ici.

Peu de résultats relatifs à la durabilité chimique des monazites sont disponibles dans la littérature. Boatner *et al.* ont étudié la dissolution de cristaux de LaPO_4 dopés avec de l'américium 241 (contenant 0,5% en masse de Am_2O_3) dans l'eau distillée à 200°C sous pression 250 psi (environ 1,7 MPa). Les vitesses de dissolution obtenues sont 300 fois

inférieures à celles des verres borosilicatés [53]. Plus récemment, Oeklers *et al.* ont réalisé une étude de la dissolution de monazites naturelles en fonction de la température (50 à 230°C) et du pH (1,5 à 10) : les taux de lixiviation normalisés obtenus à 70°C et à pH = 2, 6 et 10 dans des conditions statiques sont respectivement de 1.10^{-16} , 4.10^{-18} et 4.10^{-17} mol.cm⁻².s⁻¹ (ce qui correspond 2.10^{-5} , 8.10^{-6} et 8.10^{-7} g.m⁻².j⁻¹) [54]. L'énergie d'activation est estimée à 43 kJ.mol⁻¹. Par ailleurs, l'apparition de phases néoformées (monazite hydratée, rhabdophane...) lors de la saturation du lixiviat assure le contrôle rapide de la concentration des ions relâchés [55]. La monazite présente donc une bonne durabilité chimique.

Les monazites naturelles, même à forte teneur en thorium ou en uranium, présentent un haut degré de cristallinité [56] malgré une dose critique d'amorphisation sous irradiation α d'environ 7.10^{18} α .g⁻¹.

Burakov *et al.* ont incorporé l'isotope ^{238}Pu au sein de la monazite à hauteur de 8,1% en masse dans (La, Pu)PO₄ et de 7,2% dans $^{239}\text{PuPO}_4$ [57]. La monazite (La, Pu)PO₄ demeure cristallisée à température ambiante, malgré une dose cumulée de $2,5.10^{18}$ α .g⁻¹. En revanche, la monazite $^{239}\text{PuPO}_4$ est complètement amorphisée par une dose assez faible de $8,6.10^{17}$ α .g⁻¹, ce qui semble indiquer que l'absence d'ion lanthanide au sein de la structure diminue la résistance de la structure à l'auto-irradiation.

Sous faisceau d'ions (Ar 3 MeV), la céramique atteint un état totalement amorphe pour une fluence limite de 4.10^{14} cm⁻² [60]. Meldrum *et al.* ont irradié des monazites sous faisceau d'ions Kr⁺ de 800 keV et de 1,5 MeV à différentes températures [58, 59] : il apparaît que l'accumulation de défauts induits par irradiation est en compétition avec les différents mécanismes de recuit (thermique et/ou induit par l'irradiation elle-même). Ainsi, la dose critique d'amorphisation augmente exponentiellement avec la température. Sous faisceaux d'ions Kr⁺ de 800 keV et 1,5 MeV, les températures limites d'amorphisation de LaPO₄ sont respectivement de 450 K et 365 K. Meldrum *et al.* ont estimé l'énergie d'activation de recuit de la monazite respectivement à 0,09 eV et 0,11 eV [59], ce qui traduit une difficulté croissante d'amorphiser le matériau lorsque l'énergie du faisceau diminue. Ces valeurs sont semblables à celle obtenue pour la fluoroapatite. Ces résultats permettent d'expliquer l'occurrence d'échantillons cristallins de monazite naturelle. Ce matériau présente une grande aptitude à la « guérison » spontanée par recuit. Les monazites à l'état métamictite recristallisent par recuit thermique à faible température [60]. La température de recuit varie selon la morphologie de l'échantillon mais demeure comprise entre 250 et 450°C [61]. Sous irradiation, le recuit intervient en une seule étape correspondant à la diffusion des défauts et conduit à une recristallisation épitaxiale [62].

I.1.4. Le Phosphate Diphosphate de Thorium (β -PDT)

I.1.4.1. Présentation

Le groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay a entrepris il y a une dizaine d'années le réexamen complet des phosphates d'actinides tétravalents [63-66]. Ces études ont permis d'identifier de nouvelles phases, mais aussi de rectifier la mauvaise identification de plusieurs composés. C'est ainsi que le Phosphate Diphosphate de Thorium, de formule $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, noté β -PDT, a été proposé en remplacement de $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ [67] et de $\text{ThO}_2\text{-}0,8 \text{ P}_2\text{O}_5$ [68] reportés dans la littérature.

La détermination de la structure cristalline du β -PDT a été réalisée par Diffraction de Rayons X sur poudre et monocristal [69]. Cette céramique cristallise dans un système orthorhombique (groupe d'espace $Pcam$) comprenant deux formules par maille. Les paramètres de maille associés ($a = 12,8646(9) \text{ \AA}$, $b = 10,4374(8) \text{ \AA}$ et $c = 7,0676(5) \text{ \AA}$) conduisent à un volume de $949,00(9) \text{ \AA}^3$ et à une densité calculée de 5,19. La structure cristalline du β -PDT peut être décrite comme une alternance de couches parallèles au plan (100) formées par des groupements phosphate PO_4 et diphosphate P_2O_7 et de plans contenant des atomes de thorium (Figure 4(a)).

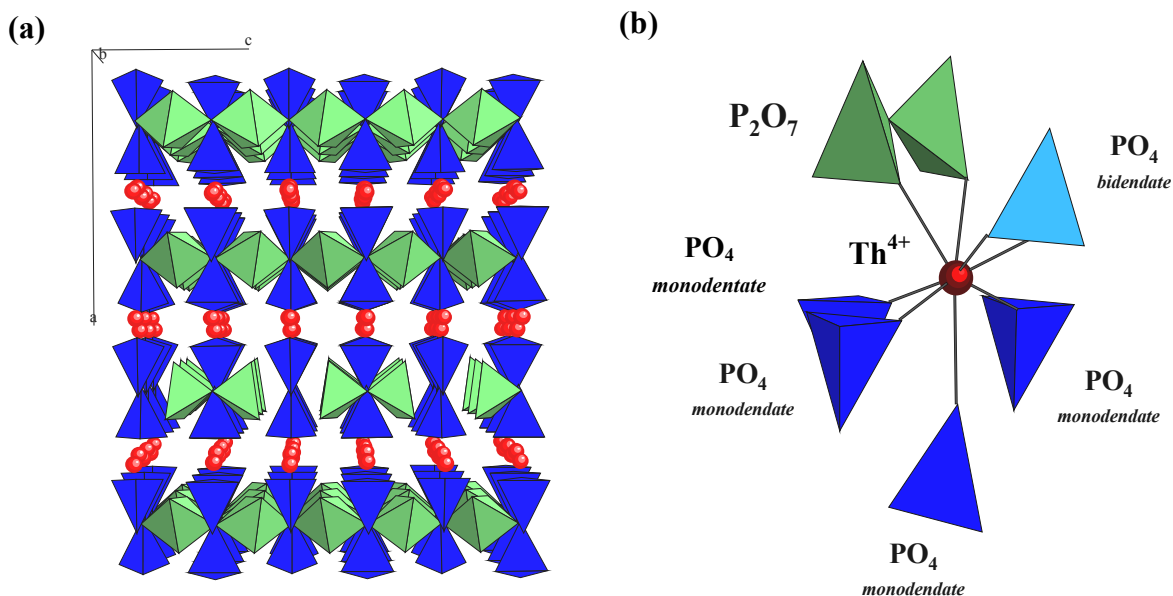


Figure 4. Projection de la structure du β -PDT selon l'axe b (a) et polyèdre de coordination du thorium dans le β -PDT (b) [69].

Au sein de cette structure, chaque atome de thorium est octacoordiné. Il est lié à des atomes d'oxygène provenant d'un groupement diphosphate, de quatre groupements phosphate

monodentates et d'un groupement phosphate bidentate (Figure 4(b)). La caractérisation du β -PDT a été complétée par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge. Les bandes d'absorption caractéristiques des groupements phosphate (δ_s et δ_{as} respectivement vers 350-450 cm^{-1} et 500-650 cm^{-1} pour les modes de déformation, ν_s et ν_{as} respectivement vers 950-1000 cm^{-1} et vers 1000-1250 cm^{-1} pour les modes d'élongation) et du pont P-O-P caractéristique des groupements diphosphate ($\nu_s(\text{P-O-P})$ vers 950-1000 cm^{-1} et $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ vers 1000-1250 cm^{-1}) ont été observées sur les spectres infrarouge et Raman du β -PDT [69].

Le β -PDT est une matrice potentielle de stockage spécifique aux actinides tétravalents. Il présente en effet la possibilité d'incorporer de grandes quantités d'actinides tétravalents de plus faible rayon ionique que celui du thorium (uranium, plutonium, neptunium) au sein de la structure cristalline par substitution d'atomes de thorium. Les solides obtenus correspondent alors à des solutions solides de formule générale $\text{Th}_{4-x}\text{An}^{\text{IV}}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, notés $\beta\text{-PDTAn}^{\text{IV}}$. Les taux d'incorporation varient avec l'actinide utilisé (Tableau 1).

Tableau 1. Limite d'incorporation maximale x_{max} d'un actinide tétravalent dans le β -PDT ($\beta\text{-Th}_{4-x}\text{An}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$). Taux d'incorporation maximaux calculés $\tau_{\text{calc.}}$ et obtenus expérimentalement $\tau_{\text{exp.}}$ [13].

	$^{[8]}\text{r}_{\text{An}^{\text{IV}}} (\text{\AA})$	x_{max}	$\tau_{\text{calc.}}$	$\tau_{\text{exp.}}$
U	1,00	$3,0 \pm 0,3$	75 ± 8	75
Np	0,98	$2,1 \pm 0,2$	53 ± 5	50
Pu	0,96	$1,7 \pm 0,1$	43 ± 3	40

Contrairement aux trois autres matrices potentielles de confinement présentées précédemment, le β -PDT ne présente pas d'analogues naturels susceptibles de fournir des informations sur ses capacités de rétention à long terme des radionucléides [70]. L'ensemble des résultats reportés dans la littérature et présentés dans ce manuscrit concerne donc des matériaux synthétiques. De nombreuses méthodes de synthèse, appelées « voies sèches » [71], « voies humides » et « voies hydrothermales », réparties en plusieurs catégories, ont été développées (Figure 5). La première catégorie de synthèse ne sera pas détaillée ici.

Les méthodes par voies humides reposent sur la précipitation de précurseurs du β -PDT, cristallisés ou non, à faible température ($T < 200^\circ\text{C}$) à partir de solutions contenant les cations et l'agent phosphatant, mélangées en respectant le rapport molaire $\text{An}^{\text{IV}}/\text{PO}_4 = 2/3$.

L'une d'entre elles met en jeu un précurseur cristallisé à basse température, $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, appelé Phosphate HydrogéoPhosphate de Thorium Hydraté et noté PHPTH [72]. Ce dernier est obtenu à partir d'un mélange de solutions acides contenant le thorium et l'agent phosphatant sous forme d'acide phosphorique, traité sur banc de sable en système clos (90-160°C) ou en bombe calorimétrique (160°C, voie hydrothermale) durant quelques heures à plusieurs jours. Cette méthode de préparation, qui permet d'améliorer

l'homogénéité des échantillons en terme de répartition cationique, a été utilisée avec succès pour des solides contenant des quantités importantes d'uranium (IV), de neptunium (IV) et de plutonium (IV) avec des rendements de précipitation proches de 100% [73,74]. Le matériau final est alors obtenu par traitement thermique de ce précurseur au delà de 950°C [75].

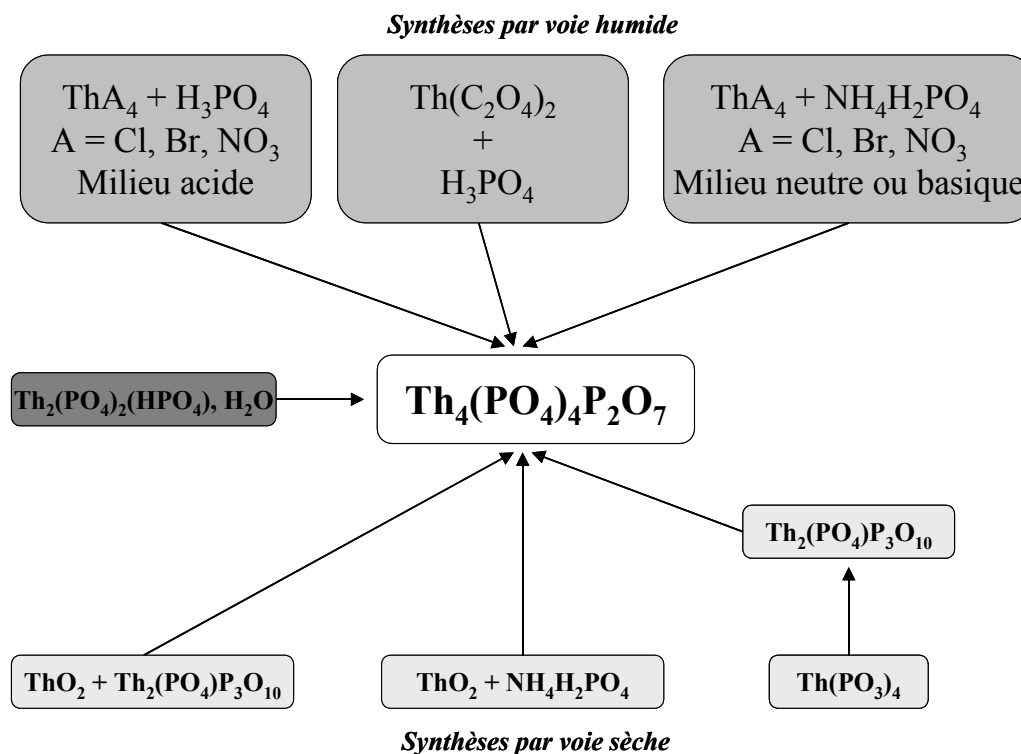


Figure 5. Représentation des différentes voies de synthèse du β -PDT [76].

Le β -PDT présente un certain nombre de propriétés physico-chimiques exigibles pour une matrice de confinement (Tableau 2). Outre son aptitude à incorporer de grandes quantités d'actinides tétravalents, cette céramique et les solutions solides associées présentent une bonne aptitude naturelle au frittage. Il est en effet possible d'obtenir des pastilles denses par pressage uniaxial à température ambiante suivi d'un traitement thermique à haute température.

Tableau 2. Propriétés mécaniques et physico-chimiques du β -PDT (ou des solutions solides associées) [75,76]

Propriété	Valeur
Surface spécifique (N ₂ ou Kr)	0,2 – 0,4 m ² .g ⁻¹ (poudre) 600 – 1200 cm ² .g ⁻¹ (fritté)
Taille moyenne des grains	10 – 20 μ m
Masse volumique	5,19 g.cm ⁻³
Densité relative apparente (fritté)*	92 – 95%
Densité relative effective (fritté)*	94 – 99%
Porosité ouverte (fritté)*	2 – 5%
Porosité fermée (fritté)*	1 – 5%
Morphologie des pores	Forme cylindrique : $\varnothing \approx 1 \mu\text{m}$; $L \approx 2 \mu\text{m}$
Dureté Vickers	350 – 500 Hv
Capacité calorifique massique	0,38 J.g ⁻¹ .K ⁻¹ (28°C) 0,53 J.g ⁻¹ .K ⁻¹ (789°C)
Conductivité thermique	0,98 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (29°C) 0,85 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (1000°C)
Diffusivité thermique	5,2 10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹ (29°C) 3,3 10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹ (1000°C)
Coefficient de dilatation thermique	1,9.10 ⁻⁶ °C ⁻¹ [77]

* Echantillons frittés préparés par évaporation directe d'un mélange de solutions de thorium et d'uranium (IV) et d'acide phosphorique, pastillage entre 300 et 700 MPa puis traitement thermique durant 10 heures à 1250°C.

1.1.4.2. Données relatives à la durabilité chimique du β -PDT

Le comportement à long terme du β -PDT et des solutions solides dérivées a été examiné au travers de nombreux tests de lixiviation effectués dans différentes conditions de pH, de température, de taux de renouvellement de la solution lixiviante, de rapport S/V, de force ionique et de concentration d'espèces complexantes dans le lixiviat (principalement les ions phosphate, sulfate, chlorure ou nitrate) [78-80]. Les matériaux étudiés présentant une grande résistance à l'altération aqueuse, des tests de lixiviation ont été menés en milieu très agressif (HNO₃ 5M et 10⁻¹M), conditions très éloignées de celles d'un site de stockage mais nécessaires pour obtenir une altération observable et quantifiable du matériau. Des études cinétiques ont été réalisées afin de déterminer la vitesse de dissolution du matériau en fonction des différents paramètres d'études. Ces études ont été poursuivies jusqu'à l'obtention

d'un équilibre thermodynamique afin de mettre en évidence la formation de phases néoformées à la surface du matériau lixivié.

Les résultats obtenus témoignent de la grande résistance du β -PDT à l'irradiation (Tableau 3). Les différentes études ont montré une faible influence de plusieurs paramètres sur la vitesse de dissolution dont le taux de dopage (U, Pu), la force ionique, la morphologie (poudre ou fritté) ou encore la nature des ions complexants [75,80].

Tableau 3. Taux de lixiviation normalisés (en $\text{g.m}^{-2}.\text{J}^{-1}$) de $\beta\text{-Th}_3\text{U}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ dans HNO_3 [75,81].

$T (^{\circ}\text{C})$	$[\text{H}_3\text{O}^+] (\text{mol.L}^{-1})$				Milieu neutre
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	
90	$(8,8 \pm 0,8).10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,9).10^{-5}$	$(1,7 \pm 0,2).10^{-5}$	$(6,9 \pm 0,7).10^{-6}$	$5.10^{-6} *$
50	N.D.	$(3,7 \pm 0,2).10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,1).10^{-5}$	$(6,8 \pm 0,3).10^{-6}$	N.D.
25	$(2,5 \pm 0,8).10^{-5}$	N.D.	N.D.	$(1,2 \pm 0,3).10^{-6}$	$\sim 5.10^{-7} *$

* valeur obtenue par extrapolation

N.D. : valeur Non Déterminée

Quels que soient l'actinide contenu dans le matériau et les conditions expérimentales, la présence d'ions phosphate conduit, lors de la saturation du lixiviat, à la formation de phases néoformées. Le processus de dissolution s'en trouve alors modifié puisque ces phases constituent une excellente couche de « passivation » pour le matériau. En effet, la migration des radionucléides du solide jusqu'à la solution lixiviante est alors ralentie par un régime de diffusion au travers de la couche néoformée.

La concentration en thorium dans la solution est contrôlée par la précipitation d'une phase identifiée comme étant le PHPTH et ce quelles que soient les conditions retenues. Le logarithme décimal de son produit de solubilité a été évalué à $-66,4 \pm 1,1$ à 25°C et à $-72,7 \pm 0,9$ à 90°C , ce qui conduit à une enthalpie molaire de précipitation d'environ 200 kJ.mol^{-1} [75]. La cinétique de précipitation de cette phase dépend très fortement du pH et de la température : le passage d'un régime de dissolution congruente à celui d'une dissolution incongruente s'effectue d'autant plus rapidement que la température et le pH sont élevés. Le renouvellement permanent du lixiviat minimise de tels phénomènes sans toutefois les éliminer totalement.

La concentration des autres actinides (U en milieu non oxydant, Pu, Np) est également contrôlée par la précipitation de phases néoformées (de formules respectives PHPTUH, PHPTPuH, PHPTNpH) dont les produits de solubilité sont voisins de celui du PHPTH. En revanche, en milieu oxydant, l'uranium précipite sous forme de phosphate d'uranyle pentahydraté $((\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2.5\text{H}_2\text{O})$, sel plus soluble, pour des durées de lixiviation nettement plus importantes. Sur la base de l'ensemble de ces résultats, un mécanisme de dissolution du β -PDT et des solutions solides de β -PDTU a été récemment proposé par N. Clavier *et al.* [75].

1.1.4.3. Résultats préliminaires concernant la résistance du β -PDT à l'irradiation

Le β -PDT ne présentant pas d'analogues naturels, aucun résultat n'est disponible sur la résistance du matériau à l'auto-irradiation sur des échelles de temps géologiques. C'est donc uniquement par des procédés de dopage que la dose critique d'amorphisation du β -PDT peut être estimée. Des échantillons de β -PDTU et de β -PDTNp ont été préparés respectivement en 1996 et en 1998 en collaboration avec le Service Laboratoire de la COGEMA (Marcoule) et le CEA Cadarache selon un procédé de synthèse par voie humide. Ces échantillons, fortement dopés en ^{239}Pu (10% et 25% du thorium substitué soit 6,4% et 16,1% en masse de plutonium) ou en ^{237}Np (10%, 20% et 40% du thorium substitué soit 6,4%, 12,8% et 25,4% en masse de neptunium), ont été caractérisés par DRX à plusieurs reprises afin de déterminer leur degré de cristallinité en fonction de leur vieillissement. Ainsi, des analyses par DRX ont été effectuées en 2004 [6] dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut des TransUraniens (ITU) à Karlsruhe (Allemagne). Il apparaît que, malgré une dose cumulée sur 8 ans voisine de $10^{17} \alpha \cdot \text{g}^{-1}$, les échantillons présentent toujours la même cristallinité. L'affinement des diagrammes réalisés a permis de montrer l'absence de modification des paramètres de maille pour plusieurs compositions de β -PDTPu entre 1996 et 2004.

Des études préliminaires du β -PDT par irradiation externe sous faisceau d'ions de moyenne énergie (Au de quelques MeV) ou de faible énergie (Pb de 200 KeV) ont également été réalisées dans le cadre de la thèse de E. Pichot [82]. Elles ont mis en évidence l'amorphisation de la céramique, observée par DRX, pour une fluence de 10^{15} cm^{-2} avec des ions Au de 5 MeV. En outre, des études par profilométrie ont montré que la surface de l'échantillon se creusait sous l'impact du faisceau d'ions Au de 5 MeV, le creux engendré atteignant sa profondeur maximale (environ 200 nm) à partir de 10^{15} cm^{-2} . L'évolution de la profondeur en fonction de la fluence suit le modèle d'impact direct (qui sera détaillé au paragraphe I.2.1.5.1.). Cette variation du relief de l'échantillon est interprétée par la décomposition du matériau et la volatilisation de P_4O_{10} . Des analyses RPE ont montré que différents types de défauts paramagnétiques dans le sous-réseau phosphaté apparaissaient sous rayonnement γ . Par ailleurs, le travail de C. Sabatier [83] a permis d'estimer la dose limite d'amorphisation du β -PDT à $4,8 \cdot 10^{18} \alpha \cdot \text{g}^{-1}$.

1.1.5. Récapitulatif des propriétés des différentes matrices spécifiques à l'étude

Les principales caractéristiques reportées dans la littérature pour les quatre céramiques sélectionnées sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Etat des lieux des propriétés exigibles des 4 céramiques sélectionnées en tant que matrices potentielles d'immobilisation des actinides mineurs.

	Zirconolite	Britholite	Monazite (Brabantite)	β-PDT
GENERALITES				
Formule brute	$\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$	$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	LnPO_4 ($\text{Ca}_{0,5}\text{An}_{0,5}\text{PO}_4$)	$\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$
Incorporation	Actinides III et IV	Actinides III et IV	Actinides III (Actinides IV)	Actinides IV
RESISTANCE A L'ALTERATION DU MATERIAU BRUT				
R_L initial	$10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (100°C, eau distillée) [10]	$10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (100°C, eau distillée) [1]	$8.10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (70°C, pH=6) [54]	$5.10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (90°C, eau distillée) [80]
Energie d'activation	15-30 kJ.mol ⁻¹ [1]	30 kJ.mol ⁻¹ [13]	43 kJ.mol ⁻¹ [54]	38-42 kJ.mol ⁻¹ [75]
Phases néoformées	Hydroxydes de Ti, Zr, Al	Rhabdophane $\text{NdPO}_4.n\text{H}_2\text{O}$	Rhabdophane $\text{LnPO}_4.n\text{H}_2\text{O}$	PHPTH $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4.n\text{H}_2\text{O}$
RESISTANCE A L'IRRADIATION				
Analogues naturels	Métamictes	Cristallins	Cristallins	---
Dose critique d'amorphisation	$5,5.10^{18} \alpha.\text{g}^{-1}$ [34]	$5.10^{18} \alpha.\text{g}^{-1}$ [34]	$7.10^{18} \alpha.\text{g}^{-1}$ [56]	$5.10^{18} \alpha.\text{g}^{-1}$ [83]
Recristallisation * (recuit thermique)	$E_a = 5,8 \text{ eV}$ [34]	$E_a = 3,1 \text{ eV}$ [34]	$E_a = 2,8 \text{ eV}$ [34]	OBJET DE CE TRAVAIL
Dopage au ²³⁸Pu	Amorphisation complète ($1,3.10^{19} \alpha.\text{cm}^{-3}$) [13]	N.D.	(La, Pu)PO ₄ : cristallin ($2,5.10^{18} \alpha.\text{g}^{-1}$) [57]	N.D.
RESISTANCE A L'ALTERATION DU MATERIAU IRRADIE				
R_L(amorphe)	350 [34]	100 [34]	N.D.	OBJET DE CE TRAVAIL
R_L(cristallin)				

N.D. : Non Déterminé

R_L : taux de lixiviation normalisé

* Energies d'activation correspondant au processus de recuit thermique. Ces valeurs sont à différencier des énergies d'activation mentionnées précédemment dans le texte, lesquelles font référence à des processus de recuit sous irradiation.

Ce tableau souligne la similitude de comportement entre les différentes matrices phosphatées, notamment vis-à-vis de la sensibilité à l'irradiation. La présence de liaisons covalentes P-O semble en effet conférer à ces structures une résistance accrue à l'irradiation et notamment une grande aptitude au recuit.

Ainsi, le zircon ZrSiO_4 , dont la structure est voisine de celle de la monazite, semble être plus sensible à l'irradiation que la monazite ou que l'apatite [41,59]. Cette différence peut

alors s'expliquer par des raisons chimiques et structurales. Les liaisons P-O dans un groupement tétraédrique sont plus courtes et 1,3 fois plus fortes que les liaisons Si-O. Les atomes de phosphore se déplacent donc plus difficilement. En outre, dans la phase amorphe, les tétraèdres PO_4 sont coordonnés par seulement trois liaisons (un atome d'oxygène intervenant dans une liaison double) pour quatre liaisons dans les tétraèdres SiO_4 . Ces derniers se réorientent donc plus difficilement lors du processus de recristallisation par recuit sous irradiation (comme en témoigne l'énergie d'activation de recuit deux fois plus élevée pour le zircon que pour la monazite : 0,16 eV [59]).

I.2. Rappels sur les interactions rayonnement-matière dans le cadre de l'irradiation des solides

Les matrices d'immobilisation sont destinées à contenir des radionucléides de haute activité, majoritairement émetteurs α . Chaque désintégration s'accompagnant de l'émission d'une particule α (d'environ 5 MeV) et d'un noyau de recul (quelques centaines de keV), le solide subit une auto-irradiation pouvant modifier ses propriétés physico-chimiques. Ces deux particules induisent des défauts dont la nature dépend de leur masse et de leur énergie.

Il existe différentes techniques permettant d'étudier les effets de l'auto-irradiation : l'étude des analogues naturels, le dopage avec des actinides de forte activité, l'irradiation par des particules chargées, l'irradiation γ et l'irradiation par les neutrons. Dans le cadre de ce travail, les méthodes retenues ont été l'irradiation γ et l'irradiation avec des particules chargées.

En pénétrant dans la matière, un rayonnement, qu'il soit électromagnétique ou constitué d'un faisceau de particules chargées, y dépose son énergie selon plusieurs processus. La grandeur caractérisant le ralentissement d'une particule chargée dans la matière s'appelle « pouvoir d'arrêt » : c'est la perte d'énergie par unité de longueur, représentée par la grandeur dE/dx (grandeur négative). On définit aussi le Transfert d'Energie Linéique (TEL) comme étant l'énergie cédée au matériau par unité de longueur ($\text{TEL} > 0$). On peut alors écrire la relation suivante :

$$(1) \quad dE/dx = - \text{TEL}.$$

I.2.1. Interactions ion-matière

L'expression analytique de la perte d'énergie rend compte du type d'interactions mises en jeu entre la particule incidente et l'atome cible. Les particules chargées interagissent avec la matière selon deux types de processus appelés interactions inélastiques et élastiques [84]. Il est presque toujours supposé que ces interactions se produisent par collisions binaires, indépendantes et nous négligerons les effets collectifs impliquant plusieurs atomes cibles de manière simultanée. Si l'on considère une particule incidente de charge Z_1 , d'énergie E et de masse M_1 traversant une épaisseur dx de matériau composée de N centres diffuseurs par unité de volume, l'énergie transférée s'exprime par la relation :

$$(2) \quad -dE(T) = N T d\sigma(E, T) dx$$

où $d\sigma(E, T)$ représente la section efficace de transfert, reflétant la probabilité de transférer une énergie T à chaque interaction par une particule d'énergie E . La forme intégrée permet d'obtenir la perte d'énergie totale :

$$(3) \quad -\frac{dE}{dx} = N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma(E, T)$$

La perte d'énergie dépend donc de la section efficace de transfert $d\sigma(E, T)$. Il faut donc connaître la nature de l'interaction entre la particule incidente et l'atome cible afin de déterminer le potentiel d'interaction.

I.2.1.1. Interactions électroniques

Le processus de ralentissement dit électronique est lié aux collisions entre la particule et les électrons de la matière. Il s'agit de collisions inélastiques, l'énergie cinétique totale n'étant pas conservée du fait d'une dissipation d'énergie par les processus d'ionisation ou d'excitation. Lors d'une désintégration α , la particule α émise dont l'énergie est voisine de 5 MeV, interagit avec le matériau principalement par un processus d'ionisation. C'est également le principal processus d'interaction des rayonnements γ .

Deux modèles rendent compte des mécanismes de perte d'énergie électronique, à grande et à faible vitesse. La limite, correspondant au « pic de Bragg », entre les deux régimes est régie par le rapport de la vitesse de l'ion sur la vitesse quadratique moyenne de ses électrons fournie par le modèle de Thomas-Fermi :

$$(4) \quad \langle v_e \rangle = v_o Z_1^{2/3}$$

Le pouvoir d'arrêt est majoritairement électronique dans le domaine des hautes vitesses (non relativistes), c'est-à-dire lorsque la vitesse du projectile est supérieure à celle des électrons en couche K de la matière traversée. L'ion incident, alors totalement épluché, interagit par diffusion coulombienne avec les électrons de la cible. Le pouvoir d'arrêt s'exprime alors par la relation :

$$(5) \quad -\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec} = 2\pi N \frac{Z_2 Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \ln\left(\frac{T_{max}}{T_{min}}\right)$$

avec N : nombre de centres diffuseurs par unité de volume,
 Z_1 : charge de l'ion incident,
 Z_2 : numéro atomique de l'atome de la cible,
 m_e : masse de l'électron
 v_1 : vitesse de l'ion incident,
 T_{max} : l'énergie maximale transférée qui peut s'écrire :

$$(6) \quad T_{max} = \frac{4 M_1 M_2 E}{(M_1 + M_2)^2}$$

Si le projectile est un ion lourd, sa charge varie le long de son parcours : lorsque sa vitesse diminue et devient du même ordre de grandeur que celle des électrons de la cible, sa charge évolue par capture électronique. Il faut alors considérer sa charge effective Z_1^* définie par la relation suivante [85] :

$$(7) \quad Z_1^* = Z_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{v_1}{v_0 Z_1^{2/3}}\right) \right]$$

où v_0 est la vitesse de Bohr ($v_0 = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$).

L'évolution de la charge effective Z_1^* des ions lourds incidents est responsable du maximum de la courbe de perte d'énergie électronique en fonction de la vitesse de l'ion incident, appelé « pic de Bragg ». Dans le domaine des faibles vitesses, le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse de l'ion [86] :

On observe aussi des collisions inélastiques avec les noyaux : la particule est déviée par des forces coulombiennes, ce qui se manifeste par l'émission d'un rayonnement de freinage (appelé « Bremstrahlung ») ; ce processus est négligeable dans la perte d'énergie des particules lourdes.

I.2.1.2. Interactions nucléaires

La perte d'énergie nucléaire provient des collisions avec les noyaux du milieu traversé. Cette interaction est prédominante dans le domaine des basses énergies lorsque la vitesse de l'ion est voisine de 1 keV.uma^{-1} (c'est-à-dire en fin de parcours). Dans ces conditions, la probabilité de capture électronique est importante et les collisions entre le projectile et les électrons périphériques sont quasi élastiques. La particule incidente est diffusée sans exciter le noyau. Elle perd seulement l'énergie cinétique nécessaire à la conservation de la quantité de mouvement. Les noyaux de recul issus de la désintégration α , de l'ordre de 100 keV, dissipent leur énergie principalement par des interactions élastiques.

Dans ces conditions, le potentiel décrivant l'interaction entre la particule et l'atome cible peut être considéré comme un potentiel de Coulomb écranté par une fonction d'écran de type Thomas-Fermi :

$$(8) \quad V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \varphi\left(\frac{r}{a}\right)$$

où a est le rayon d'écrantage de Thomas-Fermi et $\varphi\left(\frac{r}{a}\right)$ la fonction de Fermi non analytique dont une expression approchée s'écrit :

$$(9) \quad \varphi\left(\frac{r}{a}\right) = \frac{a}{2r}$$

D'après Lindhard *et al.*, la perte d'énergie devient :

$$(10) \quad \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} = a N Z_1 Z_2 e^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{d\varepsilon}{d\rho}$$

Le pouvoir d'arrêt électronique dans cette gamme de vitesse varie quant à lui comme la vitesse du projectile v_1 , donc comme $E^{1/2}$ [87].

I.2.1.3. Pouvoir d'arrêt total

Le pouvoir d'arrêt total d'une particule s'exprime sous la forme :

$$(11) \quad \frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec}$$

Dans le domaine des hautes énergies, il est majoritairement électronique. Il atteint un maximum lorsque la vitesse des ions est voisine de celle de ses électrons. Ce maximum correspond au « pic de Bragg » (Figure 6) et se situe aux alentours de quelques $\text{MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Dans le domaine des plus basses énergies, le pouvoir d'arrêt électronique devient proportionnel à la vitesse de la particule incidente. Le pouvoir d'arrêt nucléaire devient prépondérant à très basse vitesse.

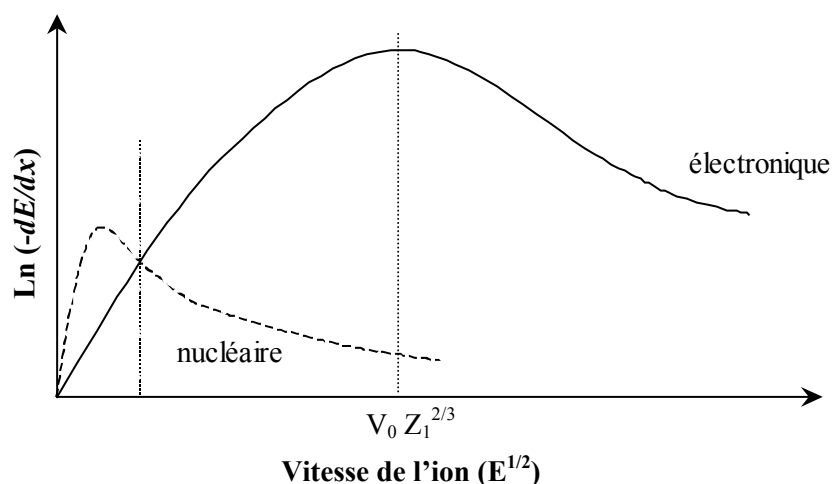


Figure 6. Contribution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire d'un ion en fonction de sa vitesse.

Le parcours d'un ion varie en fonction de son énergie et de sa charge nucléaire. Ainsi plus son numéro atomique est faible, plus il pénètre profondément dans le matériau cible. Le parcours est quasiment rectiligne pour la grande majorité des ions de haute énergie, jusqu'à une profondeur au-delà de laquelle les collisions nucléaires deviennent prédominantes. Le calcul du parcours permet d'estimer l'énergie moyenne à utiliser lors de l'irradiation pour altérer une zone ayant une épaisseur appropriée aux expériences ultérieures.

1.2.1.4. Création de défauts

Comme cela a déjà été mentionné, les interactions nucléaires et électroniques conduisent à la formation de défauts par des processus différents. Notons que la nature du milieu traversé joue un rôle mineur sur l'histoire de la particule incidente : seul compte au premier ordre son numéro atomique. En revanche, l'évolution du matériau après irradiation (comme le nombre et la nature de défauts induits par l'irradiation) dépend de sa nature.

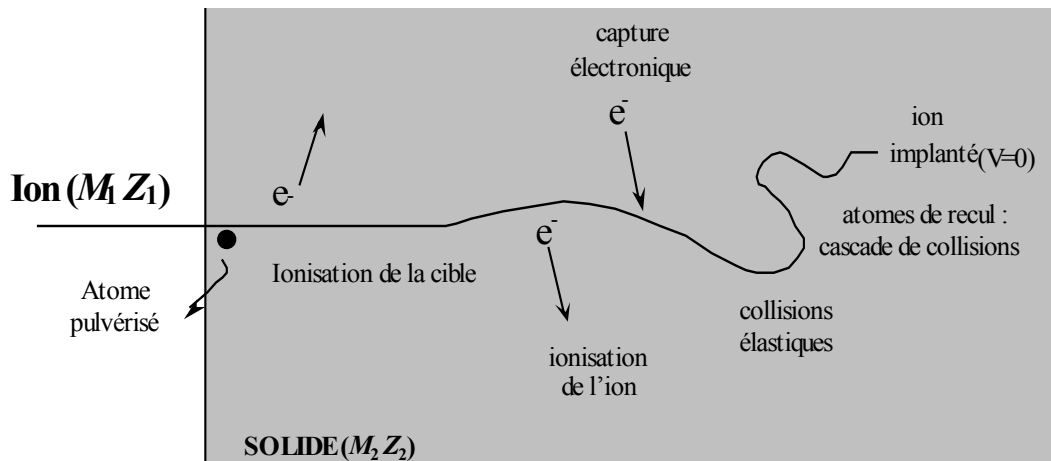


Figure 7. Représentation schématique des différents processus d'interactions ion-solide [88].

Les processus élastiques conduisent à la mise en mouvement d'atomes. Lorsque l'énergie transférée par la particule incidente à un atome de la cible est supérieure au seuil de déplacement atomique T_d (énergie minimale nécessaire pour déplacer définitivement un atome de son site, de l'ordre de quelques dizaines d'eV), cet atome, appelé « atome de recul primaire », est éjecté de son site. Les processus élastiques entraînent ainsi la mise en mouvement des atomes du solide et l'apparition de couples lacune-interstitiel appelés « paires de Frenkel ». Les atomes de recul possèdent généralement une énergie moyenne suffisamment faible pour n'interagir avec les atomes du solide que par collisions élastiques. Les atomes mis en mouvement par les atomes de recul peuvent eux-mêmes induire des déplacements si leur énergie est suffisante. Ainsi, si l'énergie d'un atome de recul est assez grande devant l'énergie seuil de déplacement, il peut induire un ensemble de déplacements atomiques appelé « cascade de collisions ». Le nombre de défauts N_d que peut créer un atome primaire a été modélisé par Kinchin [89] :

- Si $0 < T < T_d$, $N_d = 0$: le noyau cible n'est pas déplacé.
- Si $T_d < T < 2 T_d$, $N_d = 1$: le noyau cible se déplace en position interstitielle laissant à sa place une lacune. Il y a formation d'une paire de Frenkel.
- Si $2 T_d < T$, $\overline{N_d} = \frac{T}{2 T_d}$: le noyau cible est déplacé et devient à son tour projectile, conduisant à la formation d'une cascade de déplacements.

Dans le cas des interactions électroniques, la grande diversité des processus d'interaction mis en jeu rend l'étude plus complexe. La particule incidente perd une part importante de son énergie en ionisant les atomes du milieu traversé : cela conduit à la formation d'un cylindre où la densité d'ionisation est forte autour de la trace de la particule incidente. A leur tour, certains électrons éjectés (électrons δ) ont une énergie suffisante pour produire des phénomènes d'ionisation. Ils peuvent entrer en collision avec d'autres électrons pour produire ainsi des cascades d'ionisations appelées « grappes ». La contribution de ces

ionisations secondaires est environ deux fois plus importante que l'ionisation primaire. Deux approches rendent compte des mécanismes mis en jeu [90]. Dans le modèle de la pointe thermique, l'énergie des électrons est dissipée sous forme d'énergie thermique, ce qui aboutit à la fusion locale du matériau. Le refroidissement brutal assimilable en quelque sorte à une « trempe », conduit à une transformation du milieu : il y a création d'une zone désordonnée, pouvant être amorphe dans certains cas. D'après le modèle de l'explosion coulombienne, l'ionisation du milieu entraîne localement une forte répulsion électrostatique entre les atomes du milieu, ce qui conduit à une désorganisation structurale. Ces processus d'excitation et d'ionisation du milieu traversé provoquent la formation de paires « électron-trou » pouvant conduire notamment à la rupture de liaisons ioniques et covalentes [37].

Les modifications liées à l'irradiation ont lieu à l'échelle microscopique et ont des répercussions à l'échelle macroscopique. Il y a tout d'abord formation de défauts ponctuels (correspondant à une modification de l'ordre local) lesquels peuvent se réorganiser. Ces réorganisations de structure, activées thermiquement, conduisent à la création de défauts plus étendus et à des modifications macroscopiques du solide, telles que des gonflements, des fractures ou des polygonisations. Le stade d'endommagement le plus important est atteint avec l'amorphisation du matériau.

1.2.1.5. Les différents modèles d'amorphisation

Différents modèles ont été proposés pour rendre compte de l'amorphisation d'un matériau irradié dans le domaine du ralentissement nucléaire (basse énergie). Ils ont été initialement développés dans le cas spécifique des semi-conducteurs [91,92] puis appliqués à un grand nombre de matériaux, notamment des céramiques nucléaires [93]. Ces méthodes reposent sur des considérations géométriques générales, indépendantes de la nature précise des défauts produits, et ont été largement utilisés pour l'irradiation dans le domaine du ralentissement électronique pur. Des modèles empiriques ont été proposés à partir des résultats obtenus sur le zircon et l'apatite [93].

Deux situations extrêmes ont été considérées pour la génération d'une région amorphe. Dans le premier cas (modèle d'impact direct), une région amorphe est créée dans une cascade de collisions atomiques. Cette région reste totalement ou partiellement amorphe lors de la trempe qui suit la phase purement balistique. Dans le second cas (modèle d'amorphisation par plusieurs impacts), le projectile crée une région contenant des défauts ponctuels ou étendus. La concentration locale de défauts s'accroît avec l'augmentation de la fluence jusqu'à atteindre un stade correspondant à l'amorphisation de la zone endommagée (Figure 8).

Ces deux cas extrêmes ont été étendus au cas général dans lequel, en fonction des différents paramètres expérimentaux de l'irradiation, l'accumulation de défauts et l'amorphisation d'une partie de la zone irradiée conduisent simultanément à un processus d'amorphisation.

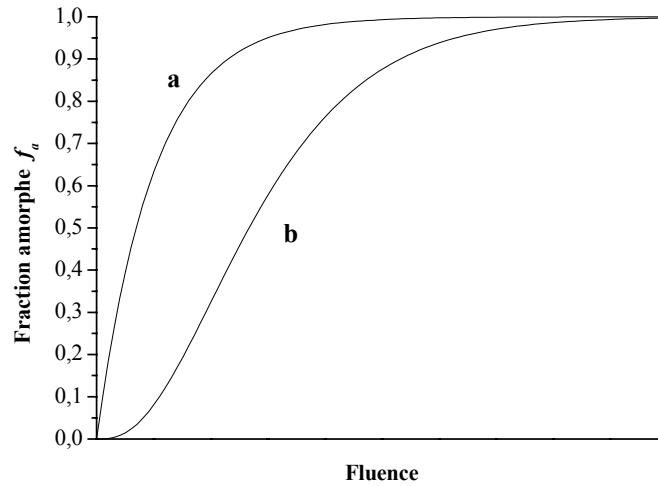


Figure 8. Variation de la fraction amorphe en fonction de la fluence selon le modèle d'impact direct (a) et selon le modèle d'amorphisation par plusieurs impacts (b).

I.2.1.5.1 Modèle d'amorphisation directe (ou d'impact direct)

Ce modèle suppose que chaque particule crée une zone amorphe dont les dimensions dépendent de la température d'irradiation. Il s'agit d'une amorphisation intervenant au sein des traces laissées par les ions dans le matériau. L'évolution de la fraction amorphe f_a peut s'écrire en fonction de l'incrément de dose $d\Phi$ selon l'équation suivante :

$$(12) \quad df_a = (1-f_a) \sigma d\Phi$$

avec Φ : fluence d'irradiation (cm^{-2})

σ : section efficace d'endommagement (cm^2) ; elle dépend de la température.

En prenant comme conditions initiales $f_a = 0$ pour $\Phi = 0$, la résolution de l'équation différentielle conduit à :

$$(13) \quad f_a = 1 - \exp(-\sigma \Phi)$$

L'amorphisation est complète lorsque le nombre de traces est suffisant pour assurer leur recouvrement de toute la surface de l'échantillon irradié. L'amorphisation d'échantillons d'apatite $\text{Ca}_2(\text{Nd})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dopés avec l'isotope ^{244}Cm [94] suit ce processus d'impact direct. Les processus d'amorphisation de la fluoroapatite et la britholite peuvent être également décrits par ce modèle [95].

I.2.1.5.2 Modèle d'amorphisation par plusieurs impacts

Ce modèle repose sur la rémanence d'une zone partiellement désordonnée mais non amorphe après la stabilisation de la cascade. L'amorphisation complète nécessite le recouvrement de plusieurs cascades. La fraction amorphe s'exprime en fonction de la dose par l'équation suivante [91,92] :

$$(14) \quad f_a = 1 - \exp(-\sigma \Phi) \sum_{k=0}^{m-1} \frac{\sigma^k \Phi^k}{k!}$$

avec σ : section efficace d'endommagement (cm^2) lorsqu'on considère une irradiation externe ; celle-ci dépend de la température ;

Φ : la dose cumulée, représentant le nombre d'événements par unité de surface ;

m : nombre d'impacts d'ions nécessaires pour atteindre l'amorphisation totale ($m-1$ correspond au nombre de recouvrements correspondants). Si $m = 1$, il suffit d'un seul impact pour amorphiser totalement le matériau ce qui correspond au modèle d'impact direct.

Sous irradiation, la monazite suit ce modèle d'amorphisation [92].

I.2.1.6. Simulations par le logiciel SRIM

Le code de calcul SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [96] permet de simuler les interactions entre une particule et un solide dont les atomes sont disposés de manière complètement aléatoire. Il permet d'estimer le parcours de la particule incidente dans le matériau, ainsi que les TEL électronique et nucléaire. Ce logiciel s'appuie sur une approche de type Monte Carlo dont les variables aléatoires sont la profondeur du premier choc et le paramètre d'impact. A l'aide d'une table de pouvoirs d'arrêt semi-empirique, le programme permet de calculer en fonction de la profondeur, la distribution de l'énergie déposée par ionisation, les déplacements atomiques induits et la position des ions incidents implantés. En revanche, il ne prend pas en compte tous les effets de recombinaison qui dépendent essentiellement des propriétés de la cible.

Ce code a été très utilisé dans le cadre de ce travail afin d'estimer notamment l'épaisseur altérée sous irradiation correspondant au parcours de l'ion incident en fonction de son énergie.

1.2.2. Interactions rayonnement électromagnétique-matière

Le comportement d'un rayonnement électromagnétique dans la matière est très différent de celui des particules chargées. Il est susceptible de traverser des quantités importantes de matière (par exemple un centimètre d'épaisseur de plomb) sans interagir, ce qui est exclu pour les particules chargées. Les photons ne peuvent pas déplacer les atomes des solides. Par contre, ils peuvent interagir avec les électrons et induire des phénomènes d'excitation et d'ionisation comparables à ceux issus des collisions inélastiques.

Il existe différents processus d'interaction possibles entre photons et les électrons ou avec les noyaux. Les plus fréquemment rencontrés sont l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la création de paires. Ils provoquent la mise en mouvement de particules secondaires (électrons, positons) qui vont dissiper l'énergie transférée par le photon en ionisant et/ou excitant la matière. A énergie égale, et compte tenu des valeurs des sections efficaces des processus élémentaires mis en jeu, les photons présentent un pouvoir de pénétration dans la matière très supérieur à celui des particules chargées. L'importance relative de ces différents effets dépend de l'énergie relative des photons.

1.2.2.1. L'effet photoélectrique

L'effet photoélectrique résulte du transfert de la totalité de l'énergie du photon incident sur un électron de l'un des atomes de la cible. Cet effet ne se produit que si l'énergie $E_v = h\nu$ du photon est supérieure à l'énergie de liaison E_L de l'électron. Ce dernier, appelé photoélectron, est alors éjecté du cortège électronique de l'atome avec une énergie cinétique $E_c = E_v - E_L$ et dissipe son énergie cinétique à travers des phénomènes d'ionisation et d'excitation. L'énergie E_c est donc totalement absorbée dans la cible. L'électron expulsé laisse une place vacante, laquelle est ensuite comblée par les électrons de couches plus externes ou par un électron extérieur à l'atome. Ce remplacement s'accompagne d'une libération d'énergie E_R qui peut être :

- soit émise sous la forme d'un photon dit « photon de fluorescence » ;
- soit communiquée à un électron périphérique d'énergie de liaison $E_P < E_R$. Cet électron appelé « électron Auger » est expulsé avec une énergie cinétique $E_R - E_P$. Ce

phénomène, appelé « effet Auger », entre en compétition avec l'émission d'un photon de fluorescence.

On peut définir un coefficient d'atténuation linéaire lié à l'effet photoélectrique, noté τ . L'effet photoélectrique est surtout important pour les éléments lourds et les photons peu énergétiques.

1.2.2.2. La diffusion Compton

L'effet Compton résulte de l'interaction entre un photon incident d'énergie $E_v = h\nu$ et un électron libre ou faiblement lié de la cible dont l'énergie de liaison et l'énergie cinétique sont négligeables devant E_v . Au cours de cette interaction qui peut être décrite comme une collision, l'électron, dit « électron Compton », acquiert une énergie cinétique E_e et un photon diffusé, dit « photon de recul », est émis avec l'énergie $h\nu'$ dans une direction faisant un angle θ avec la direction du photon incident. La conservation de l'énergie entraîne : $h\nu = E_e + h\nu'$. Les valeurs respectives de E_e et $h\nu'$ sont liées à l'angle de diffusion θ par les formules de Compton, obtenues en écrivant la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie totale au cours de la collision. L'électron Compton est toujours projeté « vers l'avant » par rapport à la direction du photon incident, mais des photons de recul peuvent éventuellement être émis « vers l'arrière ». Plus l'énergie incidente est grande, plus les électrons Compton et les photons de recul se regroupent en moyenne autour de la direction du photon incident.

Comme pour l'effet photoélectrique, on peut définir un coefficient d'atténuation linéaire σ lié à l'effet Compton. Le rapport σ/ρ est pratiquement indépendant du matériau cible et décroît lentement lorsque l'énergie du photon incident augmente. L'effet Compton est donc d'autant plus important que le matériau cible est plus dense.

Si N_0 représente le nombre total de photons monoénergétiques par unité de surface, le nombre de photons par unité de surface $N(x)$ traversant une épaisseur x du matériau sans être ni absorbés ni diffusés (photons transmis) est donné par l'équation :

$$(15) \quad N(x) = N_0 e^{-\mu x}$$

où μ est appelé coefficient linéaire d'atténuation (avec $\mu = \tau + \sigma$) et s'exprime généralement en cm^{-1} . Sa valeur dépend de la nature du matériau, de l'écran et de l'énergie des photons considérés et résulte des trois effets décrits précédemment.

Pour un rayonnement monochromatique, cette relation s'applique aux énergies selon la relation :

(16)
$$E(x) = E_0 e^{-\mu x}$$

I.2.2.3. Production de paires

Les photons γ de haute énergie peuvent produire des paires électron-positron dans le champ des noyaux de la matière. Ce processus conduit à l'annihilation du photon et domine les processus d'interaction photon-matière pour des énergies supérieures à 10 MeV.

La Figure 9 représente les zones de prédominance des trois effets décrits ci-dessus, en fonction de l'énergie du photon incident et du numéro atomique Z de la cible.

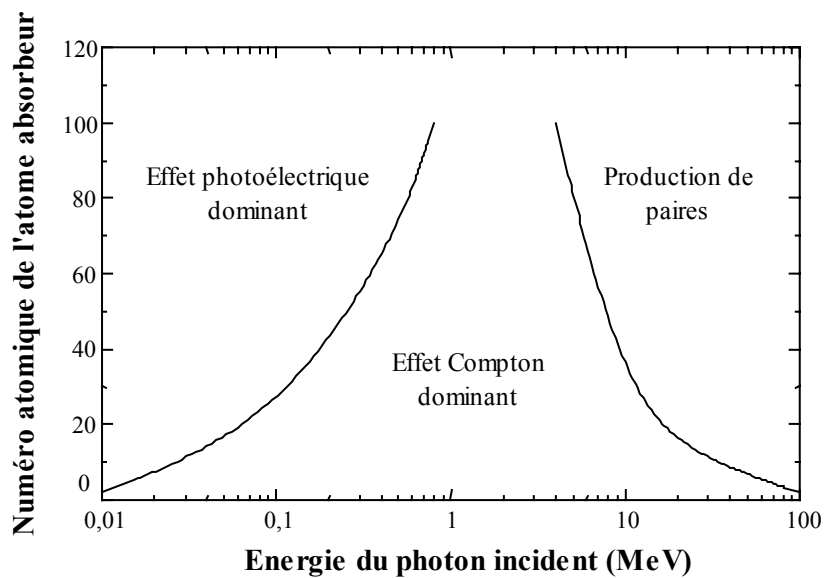


Figure 9. Importance relative des trois effets (photoélectrique, Compton, production de paires) en fonction de l'énergie du photon incident et du numéro atomique du milieu.

Références bibliographiques

- [1] C. Guy, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, *C.R. Acad. Sci. Paris Physique*, 3, 827, 2002.
- [2] P. Bayliss, F. Mazzi, R. Munno, T.J. White, *J. Mineral. Magazine*, 53, 565, 1989.
- [3] H.J. Rossel, *J. Solid. St. Chem.*, 38, 1992.
- [4] H.J. Rossel, *Nature*, 283, 282, 1980.
- [5] A.A. Coelho, R.W. Cheary, K.L. Smith, *J. Solid State Chem.*, 129, 346, 1997.
- [6] O. Terra, dans : « *Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brabantite et Phosphate diphosphate de Thorium (β -PDT)* », Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO-T-05-03, 2005.
- [7] E.R. Vance, C.J. Ball, M.G. Blakford, D.J. Cassidy, K.L. Smith, *J. Nucl. Mater.*, 175, 58, 1990.
- [8] B.D. Begg, E.R. Vance, B.A. Hunter, J.V. Hanna, *J. Mater. Res.*, 13, 3181, 1998.
- [9] X. Deschanel, V. Broudic, C. Jegou, S. Peugeot, D. Roudil, F. Jorion, T. Advocat, dans : « *Atalante 2004 - Advances for Future Nuclear Fuel Cycles* », CD-Rom, 2004.
- [10] C. Fillet, T. Advocat, F. Bart, G. Leturcq, H. Rabiller, *C.R. Chimie*, 7, 1165, 2004.
- [11] S.X. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing, G.S. Was, G.R. Lumpkin, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B*, 148, 704, 1999.
- [12] R.C. Ewing, W.J. Weber, W. Lutze, dans : « *Ceramics : durability and radiation effects* », report CONF-951259, 1995.
- [13] X. Deschanel, *Rapport technique CEA/DTCD/2004/5*, 2004.
- [14] F.W. Clinard, *Am. Ceramics Soc. Bull.*, 65(8), 1181, 1986.
- [15] D.M. Strachan, R.D. Scheele, A.E. Kozelisky, R.L. Sell, dans : « *Effects of self-irradiation from ^{238}Pu on candidate ceramics for plutonium immobilization* », Rapport PNNL-14232, 2003.
- [16] A.E. Ringwood, V.M. Oversby, S.E. Kesson, W. Sinclair, N. Ware, W. Hibberson, A. Major, *Nucl. Chem. Waste Manage.*, 2, 287, 1981.
- [17] F. Audubert, J.E. Lartigue, *Rapport Technique DTCD/2004/5*, 2004.
- [18] K. Sudarsanan, P.E. Mackie, R. Young, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1331, 1972.
- [19] K. Sudarsanan, P.E. Mackie, R.A. Young, *Mater. Res. Bull.*, .
- [20] S.B. Hendricks, M.E. Jefferson, V.M. Mosley, Z. Kritzallogr., *Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.*, 81, 352, 1932.
- [21] P.E. Mackie, R.A. Young, *J. Appl. Crystallogr.*, 6, 26, 1973..
- [22] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 15-0876.
- [23] L. Boyer, J-M. Savariault, J. Carpéna, J.L. Lacout, *Acta Cryst.*, C54, 1057, 1998.
- [24] J. Carpéna, J.L. Lacout, *L'actualité chimique*, 2, 3, 1997.
- [25] J. Carpéna, J.R. Kienast, K. Ouzegane, C. Jehanno, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 100, 1237, 1988.

- [26] L. Zetterström, dans : « *Oklo, a review and critical evaluation of literature* », Swedish Museum of Natural History, Technical Report TR-00-17, 2000.
- [27] V. Sère, dans : « *Géochimie des minéraux néoformés à Oklo, histoire géologique du bassin d'Oklo : une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs* », Thèse de l'Université Paris VII, 1996.
- [28] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, dans : « *Actinides-Basic Science, Application and technology* », Ed. L. Soherholm, J.J. Joyce, M.F. Nicol, D.K. Shuh, J.G. Tobin, 119, 2004.
- [29] C. Chaïrat, E.H. Oelkers, J. Schott, N. Harouiya, J.E. Lartigue, C. Guy, F. Audubert, « *Atalante 2004 - Advances for Future Nuclear Fuel Cycles* », CD-Rom, 2004.
- [30] F. Audubert, J.E. Lartigue, D. Gosset, dans : « *Evaluation de la faisabilité technique des nouvelles matrices de conditionnement des radionucléides à vie longue* », Rapport Technique DTCD/2004/5, 2004.
- [31] J. Dorozhkin, *J. Colloid and Inter.Sc.*, 191, 489, 1997.
- [32] M.W. Guidry, F.T. Mackenzie, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 67, 16, 2949, 2003.
- [33] C. Chaïrat, E.H. Oelkers, S. Köhler, N. Harouiya, dans : « *Water-Rock Interaction* », Ed. R.B. Wanty & R.R. Seal, proceeding, 2004.
- [34] P. Trocellier, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26(2), 113, 2001.
- [35] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, *Applied Geochemistry*, 13, 6, 707, 1997.
- [36] S. Soulet, dans : « *Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique* », Thèse de l'Université Paris-Sud-11, n°6324, 2000.
- [37] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, HJ. Matzke, A.T. motta, M.A. Nastasi, E.H.K. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, *J. Mater. Res.*, 13, 1434, 1998.
- [38] W. Weber, *J. Am. Ceramic Soc.*, 65, 11, 544, 1998.
- [39] S. Soulet, J. Carpéna, J. Chaumont, J.C. Krupa, M.O. Ruault, *J. Nucl. Mat.*, 299, 227, 2001.
- [40] S. Soulet, J. Carpéna, J. Chaumont, O. Kaitasov, M.O. Ruault, J.C. Krupa, *Nucl. Inst. and Meth. In Phys. Res B*, 184, 383, 2001.
- [41] A. Meldrum, L.M. Wang, R.C. Ewing, *Nucl. Instr. Meth.*, 116, 220, 1996.
- [42] R.C.L. Mooney, *J. Chem. Phys.*, 16, 1003, 1948.
- [43] L.A. Boatner, dans : « *Review in mineralogy and chemistry* », 48, 87, 2002.
- [44] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, 2003.
- [45] S. Lucas, E. Champion, D. Bernache-Assolant, G. Leroy, *J. Solid. St. Chem.*, 177, 1312, 2004.
- [46] Y. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano, *Am. Mineral.*, 80, 21, 1995.
- [47] R. Podor, dans : « *Synthèses et caractérisation des monazites uranifères et thorifères* », Thèse de l'Université Nancy-I, n°450, 1994.
- [48] R. Podor, M. Cuney, C.N. Trung, *Am. Miner.*, 80, 1261, 1995.

- [49] A.S. Aloy, E.N. Kovarskaya, T.I. Koltsova, S.E. Samoylov, dans : « *Radioactive Waste Management and Environmental Remediation* », ASME, 2001.
- [50] S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assolant, F. Audubert, *J. Solid St. Chem.*, 177, 1302, 2004.
- [51] R.S. Feigelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 257, 1964.
- [52] K.L. Kelly, G.W. Beall, J.P. Young, L.A. Boatner, dans : « *Specific Basis for Nuclear Waste Management* », Ed. J.G. Moore, New York, Vol. 3, 189, 1991.
- [53] L.A. Boatner, G.W. Beall, M.M. Abraham, C.B. Finch, P.G. Hurray, M. Rappaz, dans : « *Specific Basis for Nuclear Waste Management* », Ed. C.J.M. Northrup Jr., New York, Vol. 2, 289, 1980.
- [54] E. Oelkers, F. Poitrasson, *Chem. Geol.*, 191, 73, 2002.
- [55] F. Poitrasson, E. Oelkers, J. Schott, J.M. Monteil, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2207, 2004.
- [56] R.C. Ewing, R.F. Haaker, *Nucl. Chem. Waste Management*, 1, 51, 1980.
- [57] B.E. Burakov, M.A. Yagovkina, V.M. Garbuzov, A.A. Kitsay, V.A. Zirlin, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Ed. J.M. Hanchar, S. Stroes-Gascoyne, L. Browning, Vol. 284, CC 4.1.1, 2004.
- [58] A. Meldrum, L.A. Boatner, W.J. Weber, R.C. Ewing, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 62, 14, 2509, 1998.
- [59] A. Meldrum, L.A. Boatner, L.M. Wang, R.C. Ewing, *Nucl.Ins.Meth. Phys. Res. B*, 127, 160, 1997.
- [60] F.G. Karioris, K.A. Gowda, L. Cartz, *Radiat. Eff. Lett.*, 58, 1, 1981.
- [61] A. Meldrum, L.A. Boatner, W.J. Weber, R.C. Ewing, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 14, 2509, 1998.
- [62] A. Meldrum, L.M. Wang, R.C. Ewing, *Nucl.Ins.Meth. Phys. Res. B*, 116, 220, 1996.
- [63] N. Dacheux, dans : « *Matrices à base de phosphate d'uranium et de thorium : synthèses, caractérisations et lixiviation* », Thèse de l'Université-Paris-Sud-11, IPNO T-95.04, 1995.
- [64] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *J. Solid. St. Chem.*, 121, 467, 1996.
- [65] V. Brandel, N. Dacheux, *J. Solid. St. Chem.*, 177, 4743, 2004.
- [66] V. Brandel, N. Dacheux, *J. Solid. St. Chem.*, 177, 4755, 2004.
- [67] K.R. Laud, F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 296, 1971.
- [68] I.V. Tananaev, I.A. Rozanov, E.N. Beresnev, *Inorg. Mater.(USSR)*, 12, 748, 1976.
- [69] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, 1996.
- [70] B. Goffé, E. Janots, F. Brunet, C. Poinssot, *C.R. Acad. Sci. Paris Geoscience*, 334, 1047, 2002.
- [71] R. Podor, M. François, N. Dacheux, *J. Solid. St. Chem.*, 172, 66, 2003.
- [72] V.Brandel, N. Dacheux, M. Genet, R. Podor, *J. Solid. St. Chem.*, 159, 139, 1998.

- [73] J. Rousselle, dans : « *Etude de la formation du β -PDT en milieu nitrique en vue d'une décontamination d'effluents de haute activité contenant des actinides* », Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO-T-04-03, 2004.
- [74] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, V. Brandel, R. Podor, P. Le Coustumer, *J. Nucl. Mater.*, 335, 397, 2004.
- [75] N. Clavier, dans : « *Elaboration de Phosphate Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU/Monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique* », Thèse de l'université Paris-Sud-11, IPNO T-04-15, 2004.
- [76] N. Dacheux, dans : « *Chimie des phosphates d'actinides tétravalents. Le PDT en tant que matrice d'immobilisation des actinides* », Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris-Sud-11, IPNO T-02-03, 2002.
- [77] S. Launay, G. Wallez, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 13, 2833, 2001.
- [78] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 295, 249, 2001.
- [79] A.C. Robisson, N. Dacheux, J. Aupiais, *J. Nucl. Mater.*, 306, 134, 2002.
- [80] A.C. Thomas, dans : « *Etude de la dissolution du Phosphate Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées* », Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO-T-00-09, 2000.
- [81] N. Dacheux, dans : « *Evaluation de la faisabilité technique des nouvelles matrices de conditionnement des radionucléides à vie longue* », Rapport Technique DTCD/2004/5, 2004.
- [82] E. Pichot, dans : « *Le Phosphate Diphosphate de Thorium, matrice pour le conditionnement des déchets radioactifs : immobilisation des actinides ; comportement sous irradiation* », Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO-T-99.02, 1999.
- [83] C. Sabatier, dans : « *Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour le conditionnement des actinides* », Thèse de l'université Paris-Sud, n°7246, 2003.
- [84] P. Chevalier, dans : « *Détection et mesure des rayonnements énergétiques* », Volume I, Cours de Master de Chimie-Radioactivité-Radiochimie, 2002.
- [85] L.C. Northcliffe, *Ann. Rev. Nucl. Science*, 13, 67, 1963.
- [86] J. Lindhard, M. Scharff, *Phys. Rev.*, 124, 128, 1961.
- [87] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Shiott, *Mat. Phys. Medd.*, 33, 14, 1963.
- [88] A. L'Hoir, dans : « *Processus de création de défauts sous irradiation* », Ecole « Comprendre et utiliser les irradiations », La Londe les Maures, 24-30 mai, 2000.
- [89] G. Kinchin, R. Pease, *Rep. Prog. Phys.*, 18, 1, 1955.
- [90] L. Thomé, F. Garrido, *Vacuum*, 63, 619, 2001.
- [91] J.F. Gibbons, *Proc. IEEE*, 60, 1062, 1972.
- [92] G. Carter, R.P. Webb, *Rad. Eff. Lett.*, 43, 19, 1979.

-
- [93] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Robbs, C. Kinshita, H.J. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, *J. Mater. Res.*, vol. 13, 6, 1434, 1998.
 - [94] W.J. Weber, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 76, 1729, 1993.
 - [95] S. Soulet, J. Chaumont, J.C. Krupa, J. Carpena, M.O. Ruault, *J. Nucl. Mat.*, 289, 194, 2001.
 - [96] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, dans : « *The Stopping and range of ions in solids* », Ed. JF Ziegler, Vol.1, Pergamon Press, New York, 1985.

II. Synthèse et caractérisation des échantillons frittés de β -PDT et β -PDTU

La première étape de ce travail a consisté à synthétiser puis à caractériser des échantillons de β -PDT et de solutions solides associées β -PDTU. Ces échantillons ont été ensuite irradiés puis soumis à des tests de lixiviation. De manière à éviter des problèmes de non reproductibilité lors des expériences d'irradiation ou des tests de dissolution, il est impératif de maîtriser les différents paramètres susceptibles d'influencer les résultats de ces expériences ultérieures, comme par exemple la densité relative, la porosité ouverte et fermée ou la surface spécifique. Nous avons donc cherché à préparer des échantillons de densité relative (densité mesurée / densité calculée) voisine de 95% présentant une bonne cohésion afin de ralentir l'altération lors des tests d'irradiation ou des études de lixiviation.

L'élaboration d'échantillons de solutions solides de β -PDTU a été rendue nécessaire pour les études de lixiviation. En effet, des études antérieures ont montré que, contrairement au thorium qui précipite très rapidement sous forme de PHPTH lors des tests de lixiviation, l'uranium (IV), oxydé en uranium (VI), demeure en solution [1]. L'uranium, élément conservatif dans ces conditions d'expérience, constitue de ce fait un meilleur traceur de l'altération du matériau que le thorium. Nous reviendrons plus en détail sur cette constatation dans le chapitre IV. En outre, plusieurs études ont révélé que le β -PDT et les solutions solides associées présentaient des propriétés physico-chimiques similaires. Nous avons donc supposé que la substitution du thorium par l'uranium ne modifiait pas le comportement de la céramique sous irradiation, hypothèse confirmée par la suite.

Parmi les synthèses par voie humide des solutions solides reportées dans la littérature, la plus répandue repose sur un procédé dit d'« évaporation directe » [2]. Une solution d'acide phosphorique est ajoutée à un mélange de solutions concentrées de thorium (0,6 M) et d'uranium (IV) (1 M) en milieu chlorhydrique. L'ensemble est placé sur banc de sable ($T=150^{\circ}\text{C}$) jusqu'à obtention d'un résidu à sec généralement amorphe. Après une calcination à 400°C destinée à éliminer les matières volatiles, le matériau final est obtenu par traitement thermique à 1250°C pendant 10 à 12 heures pour parfaire la cristallisation du solide. Cependant, les solides obtenus présentent une hétérogénéité plus importante en terme de répartition des différents cations métalliques au sein du matériau. Aussi, afin d'obtenir des solides présentant une meilleure homogénéité, une voie de synthèse reposant sur la précipitation initiale d'un précurseur cristallisé à basse température ($90^{\circ}\text{C} \leq T \leq 160^{\circ}\text{C}$) a été

retenue. Il s'agit du Phosphate HydrogéoPhosphate de Thorium Hydraté, noté PHPTH, ou, dans le cas de la synthèse de solutions solides de β -PDTU, du Phosphate HydrogéoPhosphate de Thorium et d'Uranium Hydraté, noté PHPTUH [3]. Les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude sont présentées dans l'Annexe 1.

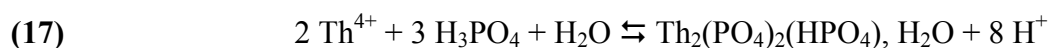
II.1. Synthèse et caractérisation du PHPTH et du PHPTUH

II.1.1. Préparation du PHPTH et du PHPTUH cristallisé

Le Phosphate Hydrogénophosphate de Thorium Hydraté de formule $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est préparé par voie humide en système clos sur banc de sable ou en bombe calorimétrique dans des conditions hydrothermales par précipitation à partir d'un mélange de solutions acides (nitrique ou chlorhydrique) contenant le cation métallique tétravalent et l'acide phosphorique [3].

Les solutions de nitrate de thorium et d'acide phosphorique sont mélangées dans un rapport $\text{Th}/\text{PO}_4 = 2/3$, condition indispensable à l'obtention du solide monophasé final. La solution contenant le thorium est introduite dans un flacon en téflon. L'acide phosphorique à 5 M est ajouté avec un excès de 2% afin d'assurer la précipitation quantitative des cations avec les ions phosphate et d'éviter la formation de phases appauvries en ions phosphate pénalisantes pour les expériences ultérieures. Cette opération conduit dans un premier temps à la formation d'un gel. Le placement du flacon fermé hermétiquement sur banc de sable à 160°C pendant plusieurs heures conduit à la formation d'un précipité de couleur blanche. Les conditions expérimentales (température et durée de traitement thermique) ont été étudiées de manière à optimiser la cristallinité du PHPTH ainsi que la vitesse et le rendement de précipitation. Un composé parfaitement cristallisé est obtenu à 160°C après 4 heures. Pour des températures inférieures, le solide, obtenu après une durée de maturation plus importante, présente des largeurs à mi-hauteur moyenne des raies de diffraction légèrement supérieures à celles obtenues à 160°C. Par ailleurs, pour une température supérieure à 170°C, le système obtenu est souvent polyphasé. Le précipité est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau afin d'éliminer les traces résiduelles d'acide puis séparé de la phase aqueuse par centrifugation (3500 tours.min⁻¹). Après un dernier lavage à l'éthanol, il est séché à l'étuve (90°C).

La réaction correspondant à la précipitation s'écrit [1] :



Dans le cas du PHPTUH de formule $\text{Th}_{2-x/2}\text{U}_{x/2}(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la synthèse suit le même protocole. Les réactifs sont introduits dans un rapport molaire $(\text{Th}+\text{U})/\text{PO}_4 = 2/3$ tandis que le rapport molaire Th/U varie selon la composition désirée. Dans le cadre de cette étude, la composition des solutions solides synthétisées correspond à une substitution de 10% des atomes de thorium par l'uranium tétravalent conduisant à un précurseur cristallisé de composition $\text{Th}_{1,8}\text{U}_{0,2}(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Afin d'éviter l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle au cours de la précipitation, les solutions acides de cations sont préparées en milieu chlorhydrique. Le solide obtenu se présente sous la forme d'une poudre de couleur verte plus ou moins prononcée selon la teneur en uranium (IV) au sein du solide.

La détermination structurale du précipité obtenu a été résolue récemment. Ce composé cristallise dans une structure orthorhombique, dont les paramètres de maille sont $a = 21,368(2) \text{ \AA}$, $b = 6,695(1) \text{ \AA}$ et $c = 7,023(1) \text{ \AA}$ [4]. Il présente une structure lamellaire avec alternance de couches de groupements PO_4 et de $\text{HPO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

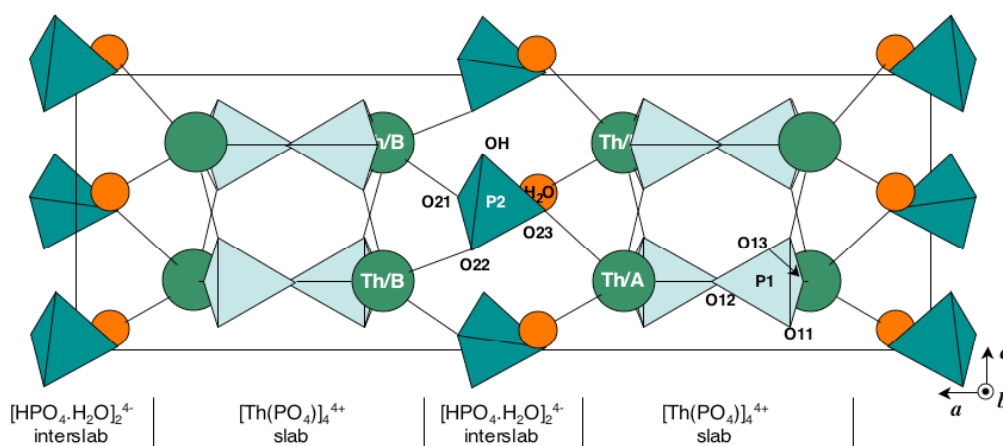


Figure 10. Représentation de la structure du PHPTH dans le plan (ac) [5].

II.1.2. Caractérisation des précurseurs PHPTH et PHPTUH

Préalablement à la préparation de la céramique finale, chaque échantillon de PHPTH et de PHPTUH a été caractérisé par Diffraction des Rayons X (DRX) par la poudre (Figure 11) afin d'en vérifier l'état de cristallisation et de contrôler l'absence de phases secondaires.

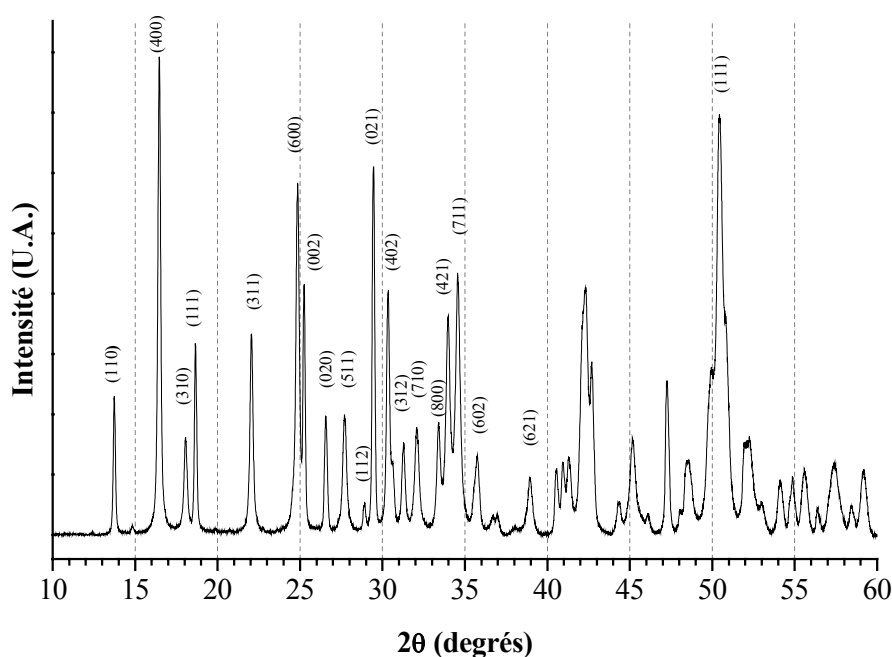


Figure 11. Diagramme DRX par la poudre du PHPTH [4,5].

Le diagramme DRX montre que les synthèses employées conduisent toutes à des solides cristallisés et monophasés à basse température. L'indexation des raies, par comparaison avec les valeurs reportées dans la littérature, confirme qu'il s'agit bien de PHPTH [6]. Des MicroAnalyses par Sonde Electronique (MASE) (Tableau 5) ont confirmé que les rapports molaires Th/P pour le PHPTH et (Th+U)/P pour les solutions solides de PHPTUH étaient cohérents avec ceux attendus. Il en est de même du rapport molaire U/(Th+U), lequel atteste de l'incorporation de l'uranium au sein du solide. En outre, ces expériences ont également confirmé l'absence de phases secondaires.

Tableau 5. Résultats de MASE obtenus sur des échantillons de PHPTH et de PHPTUH
 $(Th_2(HPO_4)(PO_4)_2, H_2O$ et $Th_{1,8}U_{0,2}(HPO_4)(PO_4)_2, H_2O$).

	PHPTH		PHPTUH	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
P (%_{mas.})	12,1	12,5 ± 0,5	12,1	12,1 ± 0,2
Th (%_{mas.})	60,4	60,3 ± 0,5	54,3	56,3 ± 1,3
U (%_{mas.})	0	---	6,2	5,4 ± 1,2
Rapport molaire (Th+U)/P	0,67	0,65 ± 0,01	0,67	0,68 ± 0,02
Rapport molaire U/(Th+U)	0	---	0,1	0,08 ± 0,02

La caractérisation du PHPTH et des solutions solides de PHPTUH associées a été complétée par des analyses par spectroscopie μ -Raman. Sur le domaine situé entre 1800 et 4000 cm^{-1} , des bandes correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison O-H et de déformation de la molécule d'eau sont observées, ce qui témoigne du caractère hydraté du PHPTH. Sur le domaine 200-1400 cm^{-1} , le spectre Raman se décompose en plusieurs zones distinctes [4] (Figure 12). Les bandes caractéristiques de la liaison P-O des tétraèdres PO_4 sont observées entre 350 et 450 cm^{-1} (δ_s), entre 550 et 650 cm^{-1} (δ_{as}), entre 950 et 1000 cm^{-1} (ν_s) et entre 1000 et 1150 cm^{-1} (ν_{as}). Ces domaines sont cohérents avec ceux reportés dans la littérature pour de nombreux composés phosphatés [7,8]. Des études complémentaires ont permis de mettre en évidence la présence de groupements hydrogénophosphate HPO_4 dans le composé précipité, par deux épaulements vers 3200 et 2400 cm^{-1} sur le spectre infrarouge attribués aux vibrations d'élongation du groupement P-O-H. Des spectres de même nature ont été obtenus pour la solution solide de PHPTUH.

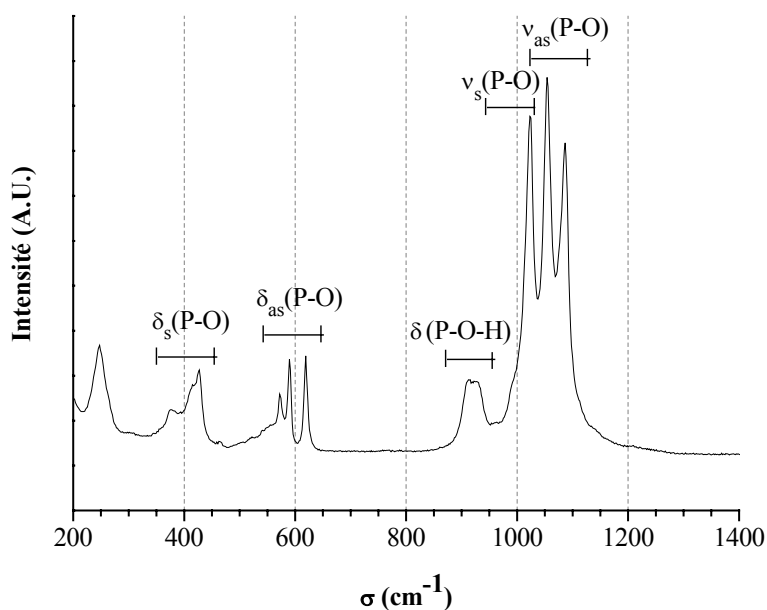


Figure 12. Spectre μ -Raman de $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

La morphologie des échantillons a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Figure 13). Le solide de PHPTH présente une structure lamellaire avec des feuillets de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur (Figure 13(a)). Cette morphologie est caractéristique du PHPTH synthétisé dans les conditions expérimentales retenues pour cette étude ($T = 160^\circ\text{C}$, $t = 7$ jours). Les grains forment de nombreux amas pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres de diamètre (Figure 13(b)). L'observation d'une section polie de ces agglomérats (Figures 13(c) et 13(d)) met en exergue une morphologie en « crête

de coq » révélant une différence de porosité entre le centre et la périphérie (les parties sombres correspondant aux zones poreuses). Les cristaux micrométriques s'organisent de façon radiale autour d'un centre creux. Cette morphologie résulte probablement de la déshydratation du gel initial formé lors du mélange des solutions initiales. La surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. par adsorption de diazote s'établit entre 15 et 20 m².g⁻¹ après broyage manuel de l'échantillon.

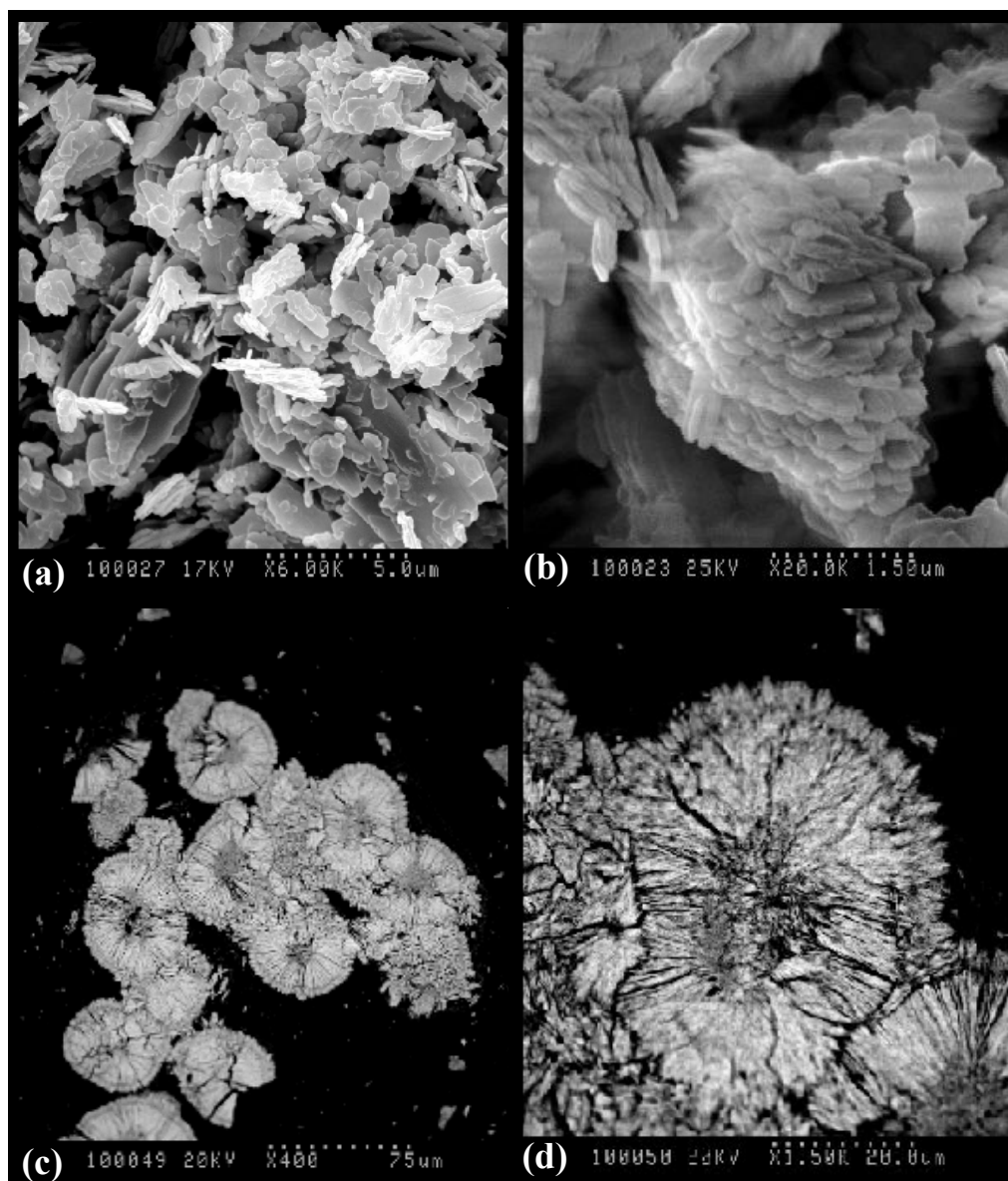


Figure 13. Observations de PHPTH pulvérulent par MEB.

II.2. Synthèse et caractérisation du β -PDT et des solutions solides de β -PDTU associées

II.2.1. Préparation des échantillons de β -PDT et de β -PDTU.

Comme cela a déjà été mentionné, la préparation du β -PDT ou des solutions solides associées intervient après calcination du PHPTH à haute température. Le PHPTH est préalablement traité à 450°C sous air pendant 5 heures. Une perte de masse d'environ 3,6% est observée entre 170°C et 270°C. Elle correspond au départ de molécules d'eau. Des études antérieures menées aux moyens d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle ont montré que ce phénomène se décomposait en deux étapes [4]. Entre 170°C et 200°C, la perte de masse d'environ 2,3% (soit une molécule d'eau par unité formulaire) est attribuée à une déshydratation totale du PHPTH conduisant au composé anhydre $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4$ (nommé PHPT) présentant la même structure en feuillets que le PHPTH. Cette étape est réversible lors du refroidissement ce qui illustre le caractère fortement hygroscopique du PHPTH du fait de sa morphologie en feuillets. Entre 200°C et 270°C, une perte de masse supplémentaire de 1,2% est relevée. Elle est associée à la condensation des groupements hydrogénophosphate en entités diphosphate, selon la réaction :



Cette condensation conduit à une forme allotropique « basse température » du PDT, de structure orthorhombique, dénommée dès lors α -PDT qui présente la même morphologie en feuillets que le PHPTH. Ainsi, la réaction globale peut s'écrire :



La surface spécifique mesurée au terme de ce traitement est sensiblement identique à celle du PHPTH. En revanche, une augmentation de la température de ce traitement thermique au delà de 700°C s'accompagne d'une diminution significative de la surface spécifique du matériau. A titre d'exemple, une poudre de PHPTH traitée à 800°C présente une surface spécifique de $9,5 \pm 0,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce phénomène s'explique par la coalescence des grains sous l'effet de la température conduisant ainsi à des grains de taille plus importante.

Le β -PDT est obtenu au terme d'un second traitement thermique effectué sous air entre 1200°C et 1250°C pendant 10 à 15 heures. Il cristallise dans un système orthorhombique

(groupe d'espace $Pcam$) dont les paramètres de maille sont $a = 12,8646 \text{ \AA}$, $b = 10,4374 \text{ \AA}$ et $c = 7,0676 \text{ \AA}$ [12]. Le choix de la température de 1250°C à laquelle ont été effectués tous les traitements thermiques a été guidé par des observations liées à la densité des échantillons frittés (paragraphe 0). La transformation α -PDT \rightarrow β -PDT est schématisée sur la Figure 14.

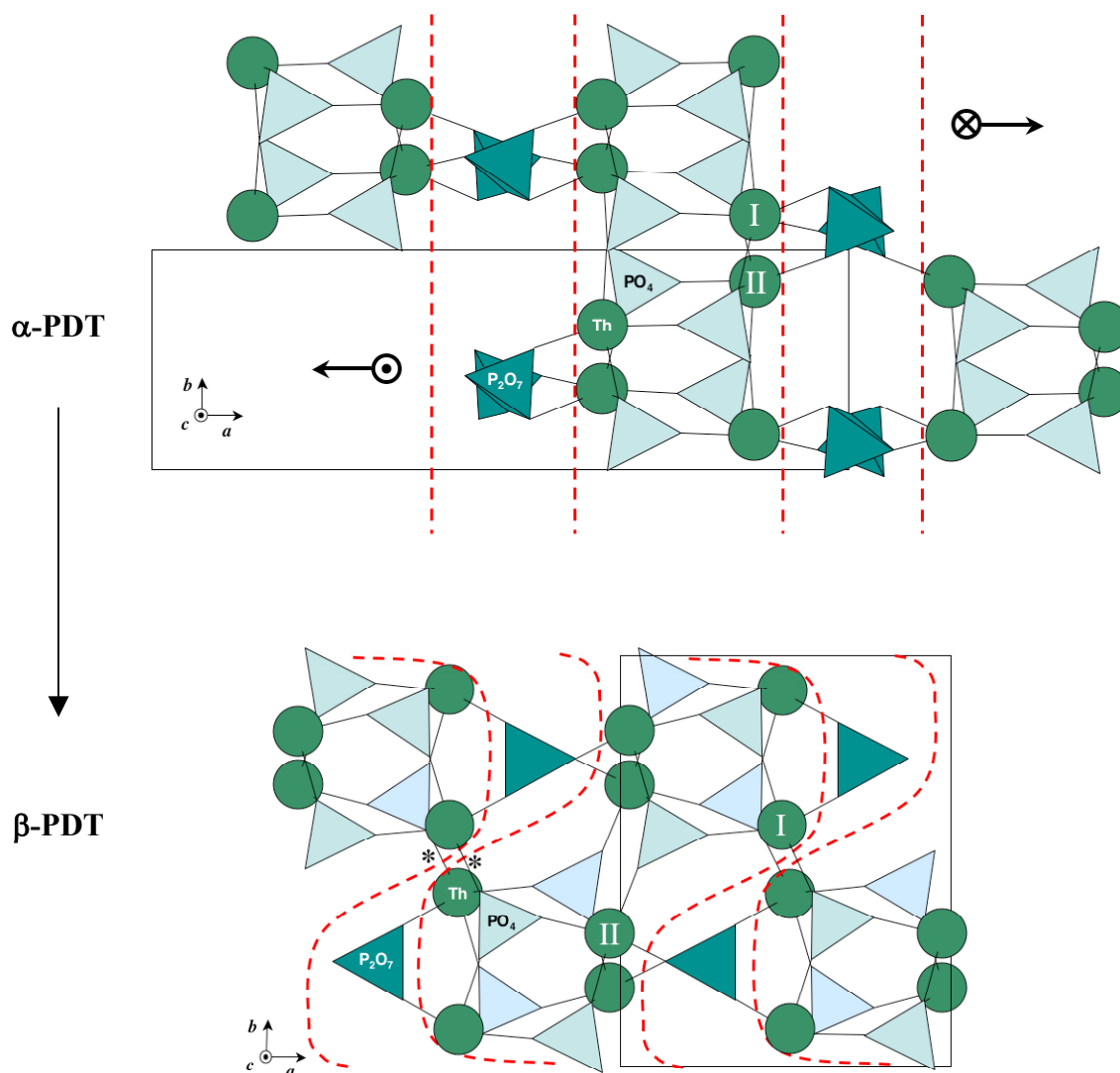


Figure 14. Variation du plan (001) lors de la transformation α -PDT \rightarrow β -PDT [5]

N. Clavier *et al.* ont suivi la transformation du PHPTH en α -PDT puis en β -PDT par des analyses de diffraction des rayons X par la poudre à des températures comprises entre 25°C et 1000°C [1] (Figure 15). Le diagramme obtenu à température ambiante correspond en tous points à celui du PHPTH [9] et demeure quasiment inchangé entre 25°C et 900°C . Néanmoins, les raies de diffraction correspondant à la famille de plans (001) sont sensiblement

déplacées vers les grands angles entre 180°C et 250°C (les raies correspondant aux plans (002), (003) et (004) sont situées à 16,6° ; 25,0° et 33,5° à 250°C contre 16,46° ; 24,86° ; 33,40° à 180°C). Cette variation est corrélée à un élargissement significatif de ces raies, lequel est maximum entre 180°C et 200°C et a été associé au départ des molécules d'eau situées dans l'espace interfeuillet lors de la déshydratation du PHPTH.

Entre 250°C et 950°C, le diagramme de diffraction des rayons X demeure identique jusqu'à la transition de phase entre α -PDT et β -PDT. Au-delà, les raies de diffraction relevées concordent avec celles précédemment observées pour le β -PDT [12]. Aucune raie supplémentaire n'est observée, confirmant ainsi l'absence de phases secondaires telles que ThO_2 , $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ et/ou $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$ [14]. Conformément aux résultats précédemment publiés [15], la forme orthorhombique du PDT demeure stable jusqu'à 1300°C puis se décompose en ThO_2 et en phosphate de thoryle $(\text{ThO})_3(\text{PO}_4)_2$ au-delà de cette température.

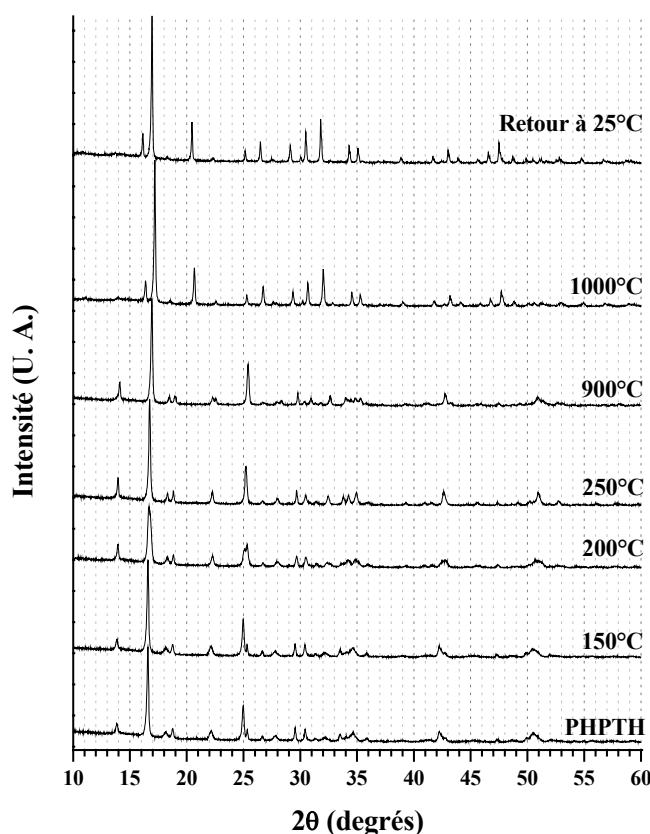
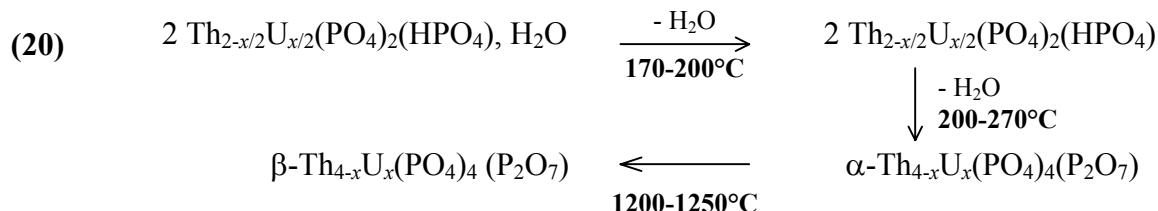


Figure 15. Diagrammes DRX enregistrés in situ lors du traitement du PHPTH à différentes températures [1].

Le comportement du PHPTUH lors de ces traitements thermiques successifs est comparable à celui du PHPTH pour des taux de substitution molaires inférieurs à 70% [1] ce qui a toujours été le cas dans cette étude. La présence d'uranium tétravalent au sein du matériau ne paraît pas modifier les températures associées aux domaines d'existence de chaque phase. Les transformations successives peuvent donc se résumer de la manière suivante :



Il est toutefois nécessaire de procéder à des traitements thermiques sous atmosphère inerte (argon) de telles solutions solides pour éviter l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) [10].

II.2.2. Caractérisation du produit final

Les échantillons de β -PDT et de β -PDTU ont tous été caractérisés par diffraction des rayons X par la poudre afin de vérifier leur état de cristallisation [11].

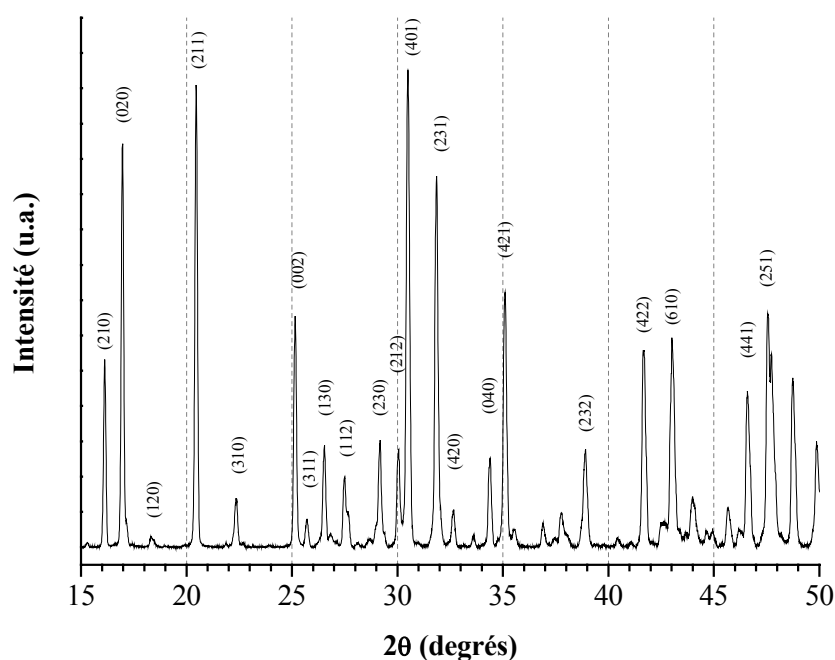


Figure 16. Diagramme DRX par la poudre du β -PDT (traité à $T = 1250^\circ\text{C}$).

Le diagramme DRX obtenu (Figure 16) est en parfait accord avec celui reporté dans la littérature pour le β -PDT [12,13]. Il a par ailleurs confirmé l'absence de phases secondaires telles que ThO_2 , $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ ou $\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$ [14]. Le β -PDT paraît stable jusqu'à 1350°C , température au delà de laquelle il se décompose en ThO_2 et en phosphate de thoryle $(\text{ThO})_3(\text{PO}_4)_2$ [15]. Il est ainsi possible de traiter le β -PDT jusqu'à 1250°C sans observer de décomposition du solide, ce qui permettra, comme nous le verrons par la suite, d'optimiser les conditions de frittage de cette céramique.

Les diagrammes DRX par la poudre enregistrés pour le β -PDTU sont identiques à ceux du β -PDT ce qui témoigne de la capacité de l'uranium (IV) à remplacer le thorium sans modification significative de la structure cristalline (les rayons atomiques de ces deux éléments étant très proches : $r_{\text{Th}^{4+}} = 1,05 \text{ \AA}$ et $r_{\text{U}^{4+}} = 1,00 \text{ \AA}$ [16]). L'affinement des paramètres de maille des échantillons de $\beta\text{-Th}_{3,6}\text{U}_{0,4}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ a conduit à $a = 12,851(3) \text{ \AA}$, $b = 10,410(3) \text{ \AA}$ et $c = 7,061(2) \text{ \AA}$. Ces valeurs paraissent en très bon accord avec les valeurs escomptées pour un tel taux de substitution x du thorium par l'uranium en tenant compte des variations des paramètres de maille relevées sur l'ensemble du domaine d'existence des solutions solides de β -PDTU : $a = 12,871(6) - 0,053(3)x \text{ (\AA)}$, $b = 10,431(7) - 0,030(3)x \text{ (\AA)}$, $c = 7,069(4) - 0,026(2)x \text{ (\AA)}$ et $V = 949,0(6) - 10,0(4)x \text{ (\AA}^3\text{)}$ [10].

La surface spécifique des solides obtenus dépend de la température de traitement thermique, comme le montre la Figure 17. Après traitement thermique à 1250°C , elle atteint la valeur de $0,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Cette diminution importante laisse supposer la formation de joints de grains sous l'effet du traitement thermique, conduisant à des agglomérats de taille plus importante que dans le produit issu de la synthèse. Cette hypothèse sera confirmée par la suite lors de l'observation des échantillons par MEB.

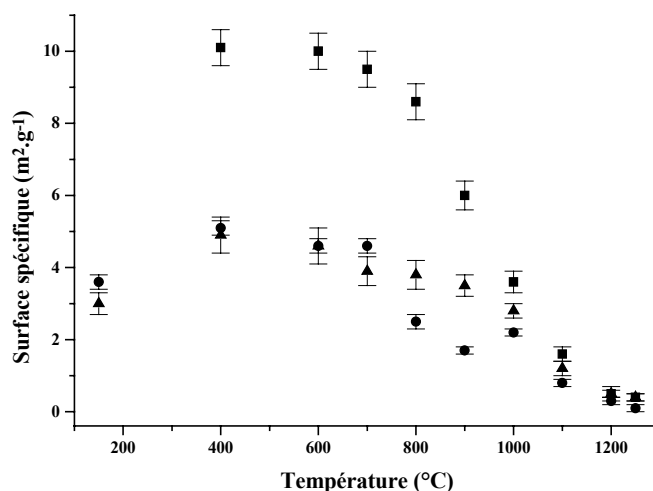


Figure 17. Variation de la surface spécifique en fonction de la température de traitement thermique d'échantillons pulvérulents de β -PDTU préparés par précipitation ($x=1,9$; ■) et par "évaporation directe" ($x=0,6$; ▲) [17] ; résultats précédemment obtenus pour le β -PDT préparé par "évaporation directe" (●) [18].

Les MicroAnalyses par Sonde Electronique (MASE) des échantillons pulvérulents de β -PDT et de β -PDTU ont permis de contrôler la valeur des rapports molaires U/(Th+U) et (Th+U)/P (Tableau 6) et de vérifier l'absence de phases secondaires, lesquelles pourraient modifier les propriétés physico-chimiques de la céramique sous irradiation et lors des tests de lixiviation.

Tableau 6. Résultats de MASE obtenus pour des échantillons pulvérulents de β -PDT et de β -PDTU.

	β -Th ₄ (PO ₄) ₄ P ₂ O ₇		β -Th _{3,6} U _{0,4} (PO ₄) ₄ P ₂ O ₇	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
O (% _{mas.})	24,8	25,1 ± 0,2	24,8	24,9 ± 0,3
P (% _{mas.})	12,6	12,8 ± 0,1	12,5	12,5 ± 0,3
Th (% _{mas.})	62,6	62,1 ± 0,4	56,3	57,2 ± 0,7
U (% _{mas.})	0	---	6,4	5,1 ± 0,5
Rapport molaire (Th+U)/P	0,66	0,67 ± 0,02	0,66	0,66 ± 0,02
Rapport molaire U/(Th+U)	0	---	0,10	0,08 ± 0,02

II.3. Etude du frittage du β -PDT et des solutions solides de β -PDTU associées

II.3.1. Généralités concernant le frittage

Le frittage consiste à augmenter la résistance mécanique d'un matériau par le biais d'un traitement thermique entraînant la densification de l'échantillon. La poudre préalablement mise en forme par compression (pastillage uniaxial) est traitée à une température inférieure à la température de fusion du produit [19]. Sous l'effet de la température, le matériau acquiert une plus grande cohésion. Les interfaces solide-gaz sont remplacées par des interfaces solide-solide appelées « joints de grains » dont l'énergie de surface est environ dix fois plus faible que pour les autres types d'interfaces rencontrées au sein d'un solide cristallin (solide-gaz ou interface entre deux solides de nature chimique différente). Les petits grains disparaissant au profit des plus gros, le frittage permet d'obtenir des solides de faible porosité. Dans le cas optimal, un matériau parfaitement fritté présente une densité relative égale à l'unité et une porosité totale nulle.

Dans le cadre de ce travail, il est apparu indispensable d'obtenir des échantillons de densité relative minimale voisine de 93-94% ce qui nécessite donc un frittage efficace. Il est en effet important d'utiliser des échantillons présentant une cohésion optimale, donc une densité élevée, afin de limiter les risques de mauvaise tenue mécanique liés aux contraintes éventuelles liées à l'irradiation. Néanmoins, la présence de pores assure l'évacuation de l'hélium formé lors des décroissances α et évite ainsi des contraintes mécaniques due à l'accumulation de bulles de gaz au sein du matériau. Une densité relative de 93-94% constitue un bon compromis entre ces deux exigences.

II.3.2. Conditions de frittage du β -PDT et des solutions solides de β -PDTU associées

Les bonnes propriétés de frittage du β -PDT ont été démontrées lors d'une étude préliminaire menée sur des solides synthétisés par « évaporation » directe [18], observation confirmée par la suite pour d'autres méthodes de préparation puis étendue aux solutions solides de β -PDTU [17].

L'étape préliminaire au frittage est constituée d'un pastillage uniaxial réalisé à température ambiante entre 130 et 300 MPa dans une matrice en carbure de tungstène cylindrique de 10 mm de diamètre [18]. Il est inutile, voire nuisible, d'appliquer des pressions plus élevées [1]. Il a en effet été observé que, plus la pression est élevée, plus la pastille formée a tendance à se déliter (au delà de 300 MPa, la pastille présente des points de fragilités à la surface). Toutefois une pression trop faible conduit à une cohésion des grains moins importante. Dans le cadre de cette étude, une pression de 250 MPa environ a été exercée. Cette opération a été réalisée sur un solide pulvérulent prétraité à 450°C.

Les pastilles ont ensuite été soumises à un traitement thermique à haute température. Des études dilatométriques (Figure 18) ont permis d'ajuster les conditions optimales de cette étape en terme de durée de calcination et de température de traitement thermique [1].

Pour les échantillons préparés à partir du PHPTUH, la contraction du solide intervient en trois étapes (Figure 18(a)). La première observée entre 200°C et 400°C, est attribuée à la déshydratation du PHPTUH suivie de la condensation des groupements HPO_4 en groupements diphosphate P_2O_7 lors de la transformation du PHPTUH en α -PDTU. A cette température, aucun phénomène de frittage n'intervient, le retrait observé ($\Delta l/l \approx 0,3 - 0,4\%$) pouvant être attribué à la faible variation du volume de maille lors de cette transformation ($\Delta V/V \approx 0,8\%$) [4]. La seconde étape observée entre 800°C et 1000°C est beaucoup plus prononcée ($\Delta l/l \approx 2,5 - 4\%$). Elle peut être associée à la transition de phase α -PDTU \rightarrow β -PDTU. Le

retrait le plus important intervient entre 1000°C et 1250°C, température à laquelle il atteint 9 à 11%. Dans ces conditions, la température optimale de frittage s'établit à 1250°C. La Figure 18(b) représente la variation de l'épaisseur des échantillons frittés de β -PDTU en fonction de la durée de traitement thermique à 1250°C. Un retrait important est observé pendant les premières heures de traitement thermique. Au delà de 7 heures, le retrait s'établit vers 19%. Aucune variation significative n'est alors observée lorsque la durée du recuit est prolongée. Le frittage de la solution solide de β -PDTU semble donc complet dans ces conditions.

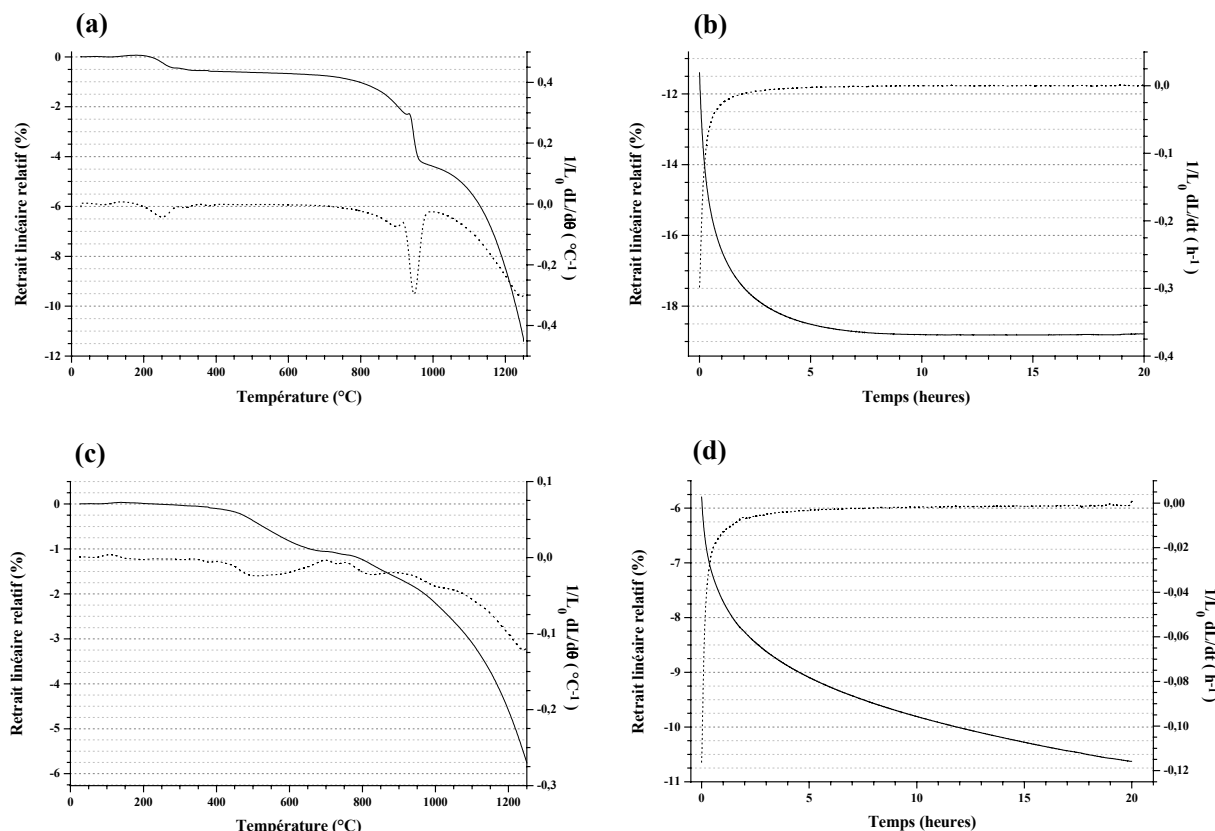


Figure 18. Variation de l'épaisseur d'échantillons frittés de β -PDTU ($P = 100$ -500 MPa, $x = 1,6$) préparés par précipitation initiale de PHPTUH (a,b) et par « évaporation directe » (c,d) : retrait linéaire relatif (trait plein) et la dérivée $1/L \times dL/d\theta$ ou $1/L \times dL/dt$ (pointillés). Dans cette figure, θ et t correspondent respectivement à la température et au temps. [17].

Afin de démontrer l'intérêt de l'utilisation de PHPTUH lors de la préparation d'échantillons frittés de β -PDTU, une étude similaire a été effectuée sur des échantillons de β -PDTU synthétisés par « évaporation directe » (Figures 18(c) et 18(d)). Celle-ci a permis de mettre en évidence de nettes différences par rapport aux échantillons préparés à partir du PHPTUH. Le retrait, inexistant jusqu'à 400°C, intervient progressivement jusqu'à 1200°C avec toutefois quelques étapes plus marquées : la première, observée entre 400°C et 800°C, correspond au départ d'une molécule d'eau provenant d'une phase mineure

d'hydrogénophosphate de thorium [12]. Entre 800°C et 1000°C, le retrait observé est associé à la formation de β -PDTU dont le frittage intervient au delà de 1000°C. A 1250°C, ce dernier demeure nettement inférieur à celui obtenu dans le cas du β -PDTU préparé par précipitation initiale de PHPTUH (6% au lieu de 12%). Cette différence résulte notamment de la différence de surface spécifique des poudres et de la meilleure homogénéité des échantillons résultant de la synthèse par précipitation du précurseur. Par ailleurs, la Figure 18(d) montre que le frittage des échantillons préparés par « évaporation directe » n'est pas achevé après 20 heures de traitement thermique à 1250°C, le retrait relatif augmentant de manière continue durant les 20 premières heures et ne semblant pas se stabiliser. Au terme de ces 20 heures de calcination, il atteint une valeur de 11% alors qu'il avoisine les 19% pour des échantillons de β -PDTU préparés par précipitation initiale du PHPTUH. Cette différence provient là encore de la différence de surface spécifique des poudres, et donc de réactivité au frittage. Il faut donc augmenter significativement la durée de traitement thermique pour obtenir des échantillons denses par « évaporation directe ».

De manière à mettre en évidence l'amélioration significative de l'homogénéité des échantillons préparés par précipitation initiale du PHPTUH, une étude statistique relative à la variabilité du rapport molaire $U/(U+Th)$ a été menée. Les résultats de ces analyses réalisées sur des échantillons de β - $Th_3UP_6O_{23}$ préparés par "évaporation directe" ou par "précipitation" puis traités à 1250°C durant 10 heures sont reportés sur la Figure 19.

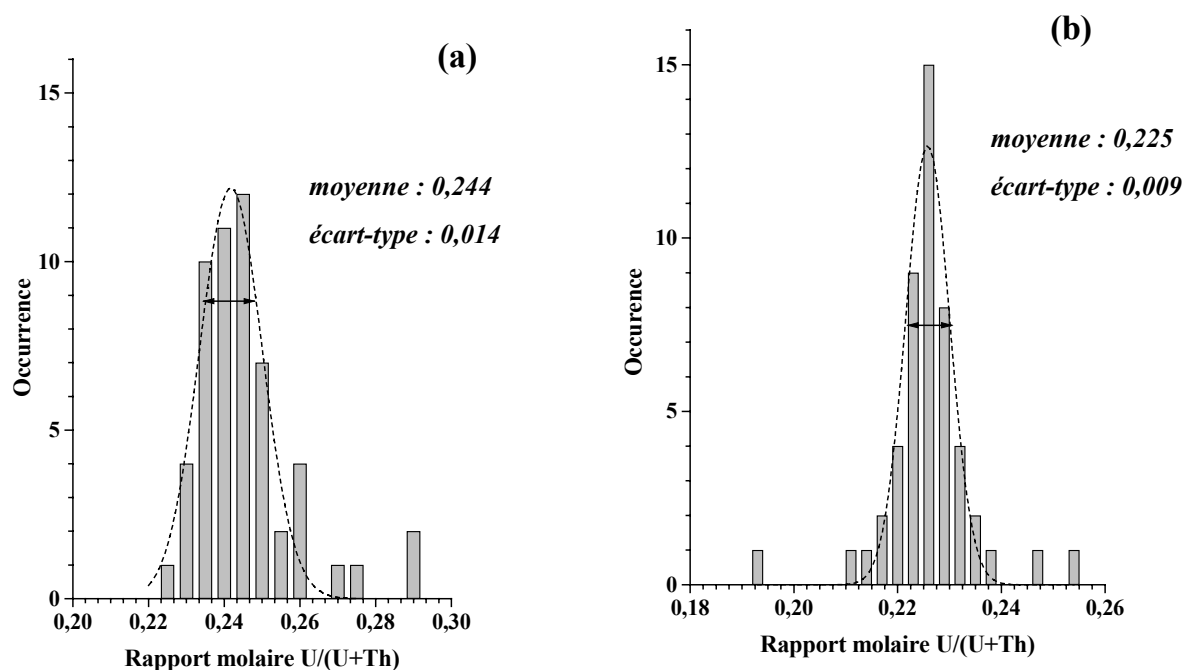


Figure 19. Analyse statistique effectuée par MASE du rapport molaire $U/(U+Th)$ pour des échantillons frittés de β - $Th_3UP_6O_{23}$ préparés par "évaporation directe" (a) ou par précipitation initiale du PHPTUH (b) ($T = 1250^\circ\text{C}$, $t = 10$ heures, $P = 300$ MPa) [1].

Comme il était attendu, car déjà démontré pour les échantillons pulvérulents, l'homogénéité des solides est nettement améliorée par l'utilisation initiale de PHPTUH. L'écart-type relatif au rapport $U/(U+Th)$ est de 0,009 pour les échantillons préparés à partir de PHPTUH (moyenne : 0,225) alors qu'il atteint 0,014 pour ceux préparés par "évaporation directe" (moyenne : 0,244). La précipitation de solutions solides de PHPTUH homogènes à basse température permet donc de préparer des échantillons de meilleure qualité en terme d'homogénéité cationique après pastillage puis traitement thermique même si les deux procédés de synthèse employés conduisent à des solides denses et monophasés.

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'intérêt de la voie de synthèse par précipitation : les échantillons obtenus présentent une meilleure homogénéité et le frittage est plus efficace. Dans ces conditions, le procédé par "précipitation" sera favorisé pour entreprendre la préparation de pastilles frittées de β -PDTU.

Les résultats acquis au cours de ce travail ont permis de confirmer l'intérêt de la voie de synthèse par précipitation de PHTPH ou de PHPTUH afin d'obtenir des échantillons homogènes et correctement densifiés bien frittés. Ils ont également permis de fixer les conditions optimales de frittage des échantillons de β -PDT et de solutions solides de β -PDTU. Celles-ci consistent en un traitement thermique à 1250°C pendant 10 heures. La comparaison des résultats obtenus avec ceux relevés lors de synthèses menées par évaporation directe d'un mélange de solutions a, par ailleurs, démontré l'intérêt de l'utilisation de solutions solides de PHPTUH aussi bien pour ce qui concerne l'homogénéité des solides préparés que la densité des échantillons frittés.

II.3.3. Caractérisation des échantillons frittés

II.3.3.1. Contrôle de l'efficacité du frittage

Les échantillons frittés ont été observés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Figure 20). D'après cette étude, il apparaît nettement que les pastilles calcinées à 1200°C présentent une porosité ouverte importante : la taille moyenne des grains s'établit à 0,5-2 μm , valeur comparable à celle relevée pour les échantillons pulvérulents, attestant d'une faible densification au sein du matériau. En revanche, après un recuit à 1250°C, la surface des

échantillons révèlent un important grossissement des grains, dont la granulométrie moyenne est comprise entre 2 et 5 μm , et une diminution significative des porosités ouverte et fermée.

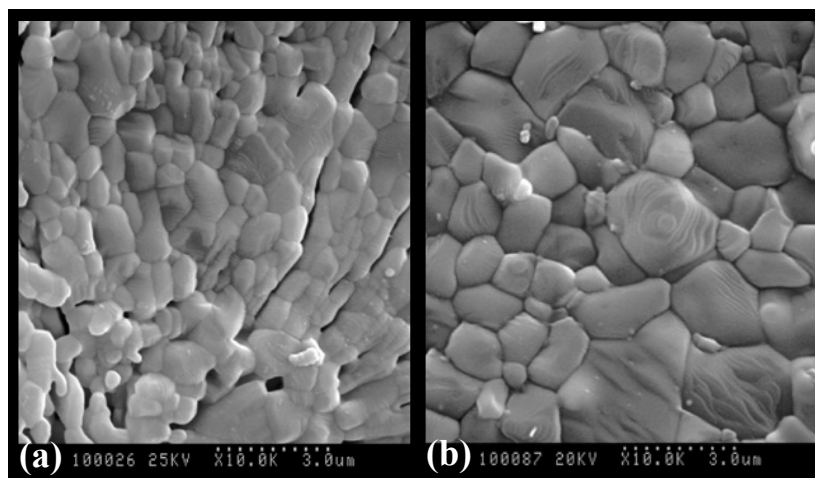


Figure 20. Observations par MEB de pastilles frittées de β -PDTU traitées à 1200°C, 10 heures (a) ; 1250°C, 10 heures (b).

Ces observations sont cohérentes avec les valeurs des différentes grandeurs physico-chimiques relevées pour plusieurs conditions de températures et de pression de pastillage traduisant l'efficacité du frittage comme la densité, la surface spécifique et la porosité (Tableau 7). Les échantillons traités à 1250°C présentent notamment une surface spécifique beaucoup plus faible que ceux traités à 1200°C attestant d'une densification du matériau moins efficace.

Tableau 7. Caractéristiques des échantillons frittés de $\text{Th}_{3,6}\text{U}_{0,4}\text{P}_6\text{O}_{23}$ en fonction des conditions de traitement thermique (après un recuit préalable de 5 heures à 450°C).

Température du recuit (°C)	---	1200	1250	1250
Durée du recuit (heures)	---	10	3	10
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	15-20	0,4	0,05	0,03
Densité relative (%)	66 ± 1	85 ± 3	91 ± 2	94 ± 1
Porosité fermée (%)	N.D.	10 ± 2	7 ± 1	4 ± 1
Porosité ouverte (%)	N.D.	5 ± 1	2 ± 1	2 ± 1

N.D. : valeur Non Déterminée

L'efficacité du frittage a des répercussions importantes sur les expériences menées par la suite sur les échantillons : les pastilles frittées traitées à 1200°C ont présenté une importante fragilité sous irradiation consécutive à une cohésion non optimale. Ce phénomène s'est trouvé sensiblement diminué par des traitements thermiques à 1250°C.

II.3.3.2. Contrôle de la nature et de l'homogénéité des échantillons

Afin de contrôler la pureté des échantillons frittés, des caractérisations par MASE et DRX ont été effectuées (Figure 21 et Tableau 8).

Tableau 8. Résultats des MASE obtenus après traitement thermique des échantillons frittés de β -PDT et de β -PDTU.

	β -Th ₄ (PO ₄) ₄ P ₂ O ₇		β -Th _{3,6} U _{0,4} (PO ₄) ₄ P ₂ O ₇	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
O (% _{mas.})	24,8	24,6 ± 0,2	24,8	25,1 ± 0,3
P (% _{mas.})	12,6	12,3 ± 0,2	12,5	12,7 ± 0,3
Th (% _{mas.})	62,6	63,1 ± 0,4	56,3	57,0 ± 0,7
U (% _{mas.})	0	---	6,4	5,2 ± 0,5
Rapport molaire (Th+U)/P	0,66	0,67 ± 0,02	0,66	0,66 ± 0,02
Rapport molaire U/(Th+U)	0	---	0,10	0,84 ± 0,08

Les diagrammes DRX des échantillons frittés sont identiques, en terme de position des raies, à ceux d'un échantillon de β -PDT pulvérulent et d'un échantillon de β -PDT fritté puis broyé (Figure 21), ce qui confirme que le frittage ne modifie pas la structure du matériau.

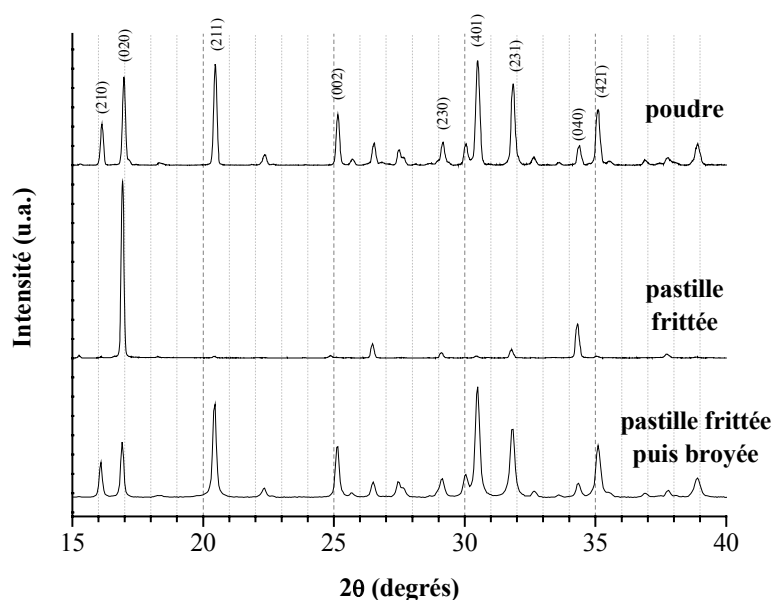


Figure 21. Diagramme DRX d'une poudre, d'une pastille de β -PDT frittée et d'une pastille de β -PDT frittée puis broyée.

En revanche, les intensités relatives des raies varient considérablement entre le diagramme enregistré sur l'échantillon pulvérulent et celui obtenu avec l'échantillon fritté. Cette observation résulte probablement d'une orientation préférentielle des grains lors de la mise en forme du PHPT pulvérulent par pastillage. Les pics les plus intenses du diagramme enregistré pour la pastille frittée correspondent aux familles de plans $(0\ k\ 0)$. Ils sont très nettement hypertrophiés par rapport au diagramme DRX enregistré sur les échantillons pulvérulents, ce qui traduit une orientation préférentielle des grains lors du frittage selon les plans parallèles aux axes cristallographiques a et c . En effet, comme nous l'avons mentionné précédemment, le PHPTH, le PHPT et le α -PDT présentent une structure en feuillets perpendiculaires à l'axe b [5]. Les cristaux croissent selon les plans cristallographiques et acquièrent une forme aplatie. Lors de la mise en forme par pastillage, ils s'orientent perpendiculairement à l'axe b sous l'effet de la pression. Les transformations successives PHPT \rightarrow α -PDT puis α -PDT \rightarrow β -PDT (Figure 14) se traduisent par une réorganisation des plans par coulissement. L'orientation initiale parallèlement aux plans $(0\ k\ 0)$ est donc préservée lors du passage du PHPTH au β -PDT pendant le traitement thermique.

Afin de compléter cette étude, les échantillons frittés ont été caractérisés par spectroscopie μ -Raman. La présence de la bande d'émission située entre 720 et 760 cm^{-1} , absente du spectre μ -Raman du PHPTH correspondant à la vibration d'élongation symétrique de la liaison P-O-P [20] traduit la présence des groupements diphosphate au sein du solide. Par ailleurs, l'absence de bandes associées aux vibrations des liaisons O-H dans le domaine $3100\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ reflète la déshydratation complète du solide lors de la transformation PHPTH \rightarrow β -PDT, ainsi que l'absence de comportement hygroscopique du β -PDT, contrairement à ce qui a été relevé pour le PHPTH, le PHPT et le α -PDT.

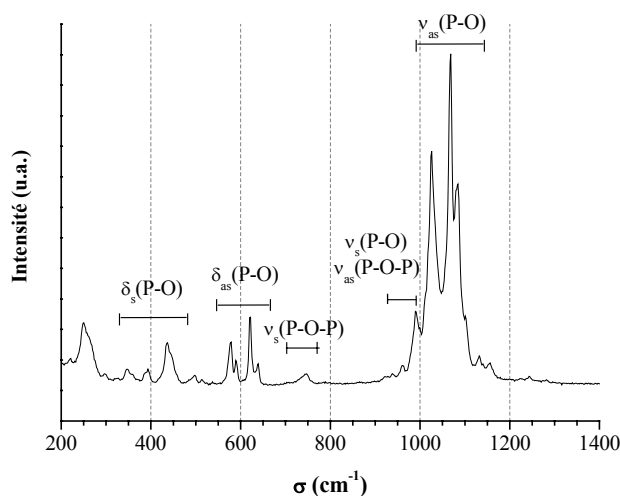


Figure 22. Spectre μ -Raman d'un échantillon fritté de β -PDT.

Le Tableau 9 résume les propriétés de ces échantillons frittés obtenus au terme de cette synthèse et qui seront utilisés pour les expériences d'irradiation et de lixiviation.

Tableau 9. Récapitulatif de plusieurs propriétés des échantillons frittés de β -PDT et de β -PDTU.

Caractéristiques	β -PDT	β -PDTU
Formule brute	Th ₄ P ₆ O ₂₃	Th _{3,6} U _{0,4} P ₆ O ₂₃
Activité α	970 Bq.g ⁻¹	1150 Bq.g ⁻¹
Surface spécifique	0,03 m ² .g ⁻¹	
Dimensions moyennes	Diamètre : 8,8 mm ; épaisseur : 0,8 - 1,2 mm	
Masse	250 à 360 mg	
Densité moyenne	4,9 – 5,0 ($\approx 95 \pm 1\%$ de la densité calculée)	
Taille des grains	0,5-5 μ m	
Dureté Vickers	440-500 Hv	

Sur la base des résultats obtenus dans le cadre de ce travail et au cours des études précédentes, les conditions optimales de préparation des échantillons frittés de β -PDTU ont été atteintes en utilisant la précipitation initiale d'un précurseur cristallisé, le PHPTH et les solutions solides de PHPTUH associées. Cette voie de synthèse garantit une meilleure homogénéité des échantillons ainsi qu'une meilleure aptitude au frittage. De nombreuses techniques de caractérisation (DRX, MASE, MEB, spectroscopie μ -Raman) ont permis d'identifier les différentes étapes physico-chimiques intervenant lors de la transformation du PHPT(U)H en β -PDT(U). Elles ont également permis de contrôler l'homogénéité des échantillons et l'absence de phases secondaires pouvant s'avérer rédhibitoires par la suite, aussi bien lors des expériences d'irradiation qu'au cours des tests de dissolution. Les conditions de frittage (pression de pastillage, température et durée du traitement thermique) ont été fixées à partir des études dilatométriques. Celles-ci s'établissent à $P = 250$ MPa, $T = 1250^\circ\text{C}$ et $t = 10$ heures. Cette étape est indispensable à l'obtention d'échantillons frittés adaptés aux expériences d'irradiation et de lixiviation réalisées ultérieurement, c'est-à-dire des pastilles de densité relative proche de 95% et présentant une bonne cohésion.

Références bibliographiques

- [1] N. Clavier, dans : « *Elaboration de Phosphate Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU/monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique.* », Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO-T-04-15, 2004.
- [2] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 252, 179, 1998.
- [3] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, V. Brandel, R. Podor, P. Le Coustumer, *J. Nucl. Mater.*, 335, 397, 2004.
- [4] N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, V. Brandel, J. Emery, M. Quarton, M. Genet, *Mat. Res. Bull.*, 40, 2225, 2005.
- [5] G. Wallez, N. Clavier, N. Dacheux, M. Quarton, W. Van Beek, *Chem. Mater.*, sous presse, 2005.
- [6] V. Brandel, N. Dacheux, E. Pichot, M. Genet, J. Emery, J.Y. Buzaré, R. Podor, *Chem. Mater.*, 10, 345, 1998.
- [7] K. Nakamoto, dans : « *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* », Eds. John Wiley & Sons, New York, pp. 106, 115, 383, 1986.
- [8] P. Tarte, A. Rulmont, C. Merckaert-Ansay, *Spectrochim. Acta*, 42A, 1009, 1986.
- [9] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, R. Podor, *J. Solid St. Chem.*, 159, 139, 2001.
- [10] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 252, 179, 1998.
- [11] Banque de données de l'International Centre for Diffraction Data, PDF database, Newton Square, PA, 2000.
- [12] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, 1996.
- [13] E. Pichot, J. Emery, M. Quarton, N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, *Mat. Res. Bull.*, 36, 1347, 2001.
- [14] R. Podor, M. François, N. Dacheux, *J. Solid. St. Chem.*, 172, 66, 2003.
- [15] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *Radiochemistry*, 43, 16, 2001.
- [16] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 5, 186, 1975.
- [17] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, E. Du Fou de Kerdaniel, L. Aranda, R. Podor, *Chem. Mater.*, 16, 3357, 2004.
- [18] N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron, *Chem. Mater.*, 14, 2953, 2002.
- [19] D. Bernache-Assolant, dans : « *Chimie-Physique du frittage* », Ed. Hermes, Paris, 1993.
- [20] N. Khay, A. Ennaciri, *J. Alloys and Comp.*, 800, 324, 2001.

III. Irradiation externe par faisceaux d'ions et rayonnement γ ; conséquences structurales et chimiques

Dans le cadre de l'étude sur les conséquences de l'auto-irradiation sur le comportement du β -PDT, l'irradiation externe constitue une approche privilégiée. L'objectif est, en effet, de rendre observables les conséquences potentielles de l'irradiation sur des échelles de temps allant de quelques mois à quelques années. L'irradiation interne permet d'atteindre cet objectif moyennant des activités importantes qui rendent la manipulation des échantillons beaucoup plus contraignante sur le plan technique compte tenu des normes de radioprotection. Comparativement, l'irradiation externe constitue une approche moins contraignante tout en permettant une altération significative du matériau.

Ce chapitre est consacré aux expériences dites *ex-situ*. Les échantillons de β -PDT ou de solutions solides de β -PDTU ont été irradiés sous faisceaux d'ions ou sous rayonnement γ . Après les analyses de surface systématiques, certains d'entre eux ont ensuite été soumis à des tests de lixiviation, dont les résultats sont développés dans le chapitre IV.

L'auto-irradiation liée à la présence d'actinides mineurs correspond à des désintégrations α . Les énergies des particules mises en jeu sont de l'ordre de quelques centaines de keV pour les noyaux de recul et d'environ 5 MeV pour les particules α . Cependant, dans le souci de rendre observables les conséquences de l'irradiation sur la structure et la durabilité chimique du matériau, nous avons travaillé avec des ions d'énergies beaucoup plus importantes. La majorité des expériences réalisées concerne des faisceaux d'ions de plusieurs centaines de MeV.

Plusieurs raisons justifient ce choix. L'objectif majeur de cette étude est, rappelons-le, d'étudier les effets d'irradiation sur la lixiviation des solides. Il faut que le matériau soit affecté de manière homogène sur une épaisseur suffisamment importante (de l'ordre de la dizaine de micromètres) susceptible de conduire à des phénomènes observables lors des tests de lixiviation. Par ailleurs, en plus d'avoir une épaisseur suffisante, cette partie irradiée du solide doit être affectée de manière homogène afin d'obtenir des résultats interprétables lors des tests de lixiviation. Dans ces conditions, les particules ou le rayonnement incident doivent être suffisamment énergétiques pour que l'énergie déposée localement par le rayonnement soit la plus constante possible sur cette épaisseur. Il est donc nécessaire d'opérer à haute énergie : en effet, plus la particule incidente possède une énergie importante, plus son

parcours dans le matériau est grand et plus l'épaisseur sur laquelle le TEL (Transfert d'Énergie Linéique) est quasiment constant est importante.

La seconde raison justifiant le choix de l'utilisation de faisceaux d'ions de haute énergie repose sur la volonté de mener une étude mettant en évidence l'influence de différents paramètres d'irradiation. L'un de ces paramètres est le dépôt d'énergie électronique, accessible de façon majoritaire à grande énergie. Les expériences d'irradiation par des particules de haute énergie permettent de s'affranchir de la composante nucléaire du TEL pour se concentrer sur la composante électronique. En effet, au-delà de 1 MeV/nucléon, le TEL nucléaire est négligeable devant le TEL électronique (Figure 6). Les interactions proviennent donc principalement de collisions inélastiques qui conduisent à des excitations électroniques importantes et à la création de défauts au sein du matériau.

Les irradiations sous rayonnement γ permettent d'étudier l'effet des désexcitations par émission d'un photon γ qui peuvent se produire lors des désintégrations au sein de la matrice. Elles permettent également de simuler les interactions de type purement électronique. Elles présentent l'intérêt certain d'être suffisamment pénétrantes pour irradier le matériau en volume, et non en surface comme dans le cas des faisceaux d'ions. Le coefficient de l'atténuation exponentielle a été estimé à $0,0183 \text{ mm}^{-1}$ dans le β -PDT fritté. Il faut donc des épaisseurs de β -PDT voisines de 38 mm et 25 cm pour que les photons perdent respectivement 50% et 99% de leur énergie initiale. Les modifications éventuelles interviennent donc dans tout le volume et non uniquement dans une épaisseur irradiée limitée.

III.1. Dispositifs d'irradiation d'ions

III.1.1. GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, Caen)

Le GANIL de Caen est représenté schématiquement sur la Figure 23. Il dispose de sources ECR (Electron Cyclotron Resonance) pouvant produire des ions plusieurs fois chargés, voire totalement épluchés, allant du carbone 12 à l'uranium 238. Grâce à une série de cyclotrons, le faisceau d'ions subit jusqu'à trois accélérations pour atteindre des énergies de l'ordre de 90 MeV.u^{-1} pour les ions les plus légers ou 24 MeV.u^{-1} pour les plus lourds. Dans le cadre de notre étude, nous avons travaillé sur la ligne SME (Sortie Moyenne Energie).

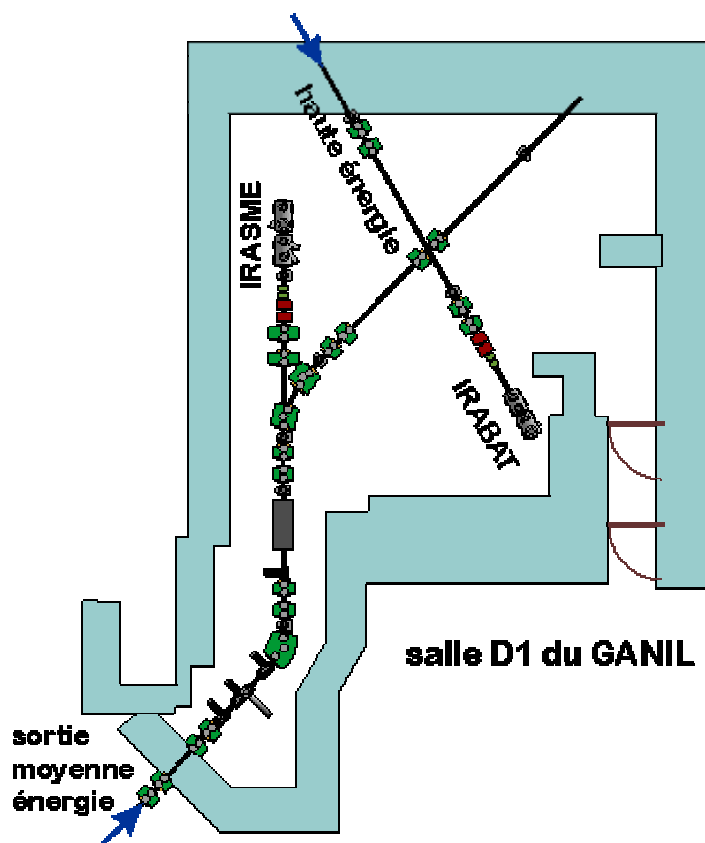


Figure 23. Représentation schématique des aires expérimentales du GANIL.

L'une des expériences a été menée sur l'installation CHEXPIR (CHambre d'Expérience de diffraction X pour la Physique des Ions Rapides) équipée d'un diffractomètre de Rayons X opérant en ligne. Il s'agit d'un appareil INEL XRD pourvu d'un détecteur CPS 120.

III.1.2. ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique, la Microanalyse et l'Implantation dans les Solides, Orsay)

Les expériences d'irradiation avec des ions de moyenne énergie (Au 4 MeV, He 1,6 MeV) ont été réalisées sur l'accélérateur ARAMIS au CSNSM à Orsay [1], représenté sur la Figure 24. Il s'agit d'un accélérateur électrostatique de tension maximale 2 MV, qui peut fonctionner en mode tandem (source d'ions négatifs) ou en mode Van de Graaf (source d'ions positifs).

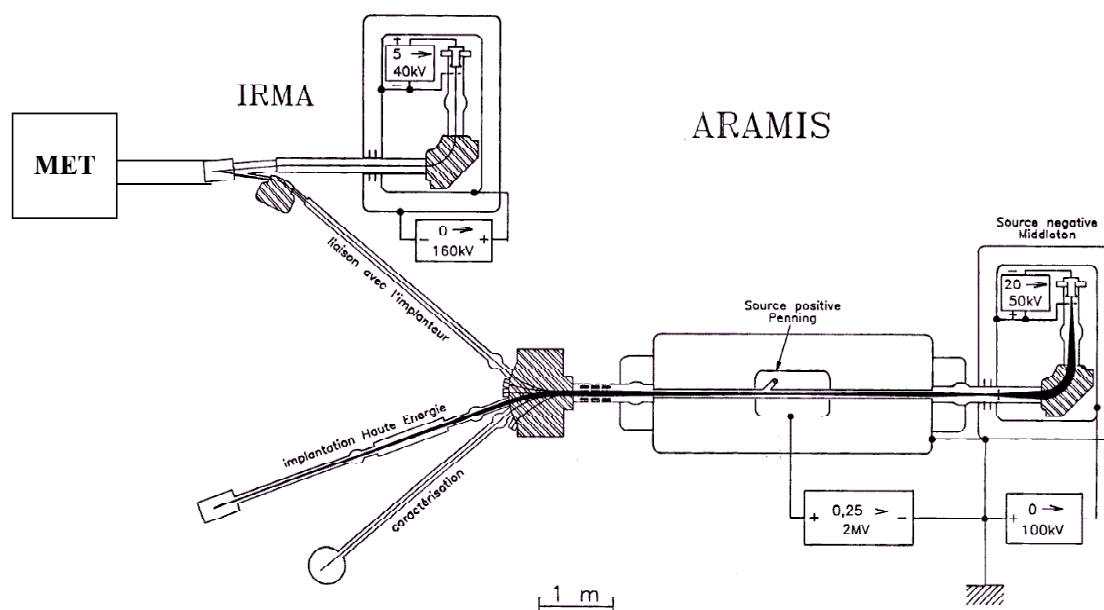


Figure 24. Représentation schématique de l'accélérateur ARAMIS du CSNSM.

III.1.3. ISL (Ionen Strahl Laboratorium, Berlin)

L'accélérateur ISL (Ionen Strahl Laboratorium) de Berlin est composé de trois machines : un Van de Graaf avec une source d'ions positifs de tension maximale 5,5 MV, un tandem avec une source ECR d'ions négatifs de tension maximale 8 MV. Le Van de Graaf et le tandem servent d'injecteur à un cyclotron qui permet d'accélérer les ions jusqu'à une énergie de l'ordre du GeV (Figure 25). Nous avons utilisé le mode Van de Graaf pour obtenir des faisceaux d'ions Xe à une énergie de 450 MeV.

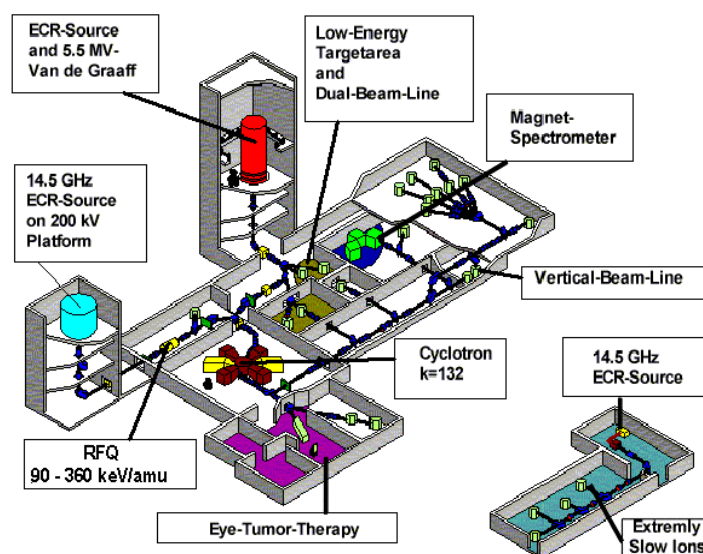


Figure 25. Représentation schématique de l'accélérateur ISL.

III.2. Evolution structurale du β -PDT sous faisceau d'ions

Des échantillons frittés de β -PDT ou de β -PDTU, se présentant sous la forme de pastilles cylindriques d'en moyenne 0,8 mm d'épaisseur et 8,8 mm de diamètre, ont été irradiés par différents types de faisceaux d'ions. Le choix des conditions d'irradiation (ions, énergie) a été guidé par l'objectif d'étudier l'influence de différents paramètres tels que le pouvoir d'arrêt. Dans un premier temps, nous avons sélectionné des conditions permettant de nous affranchir de la composante nucléaire (haute énergie) afin d'étudier exclusivement l'effet du TEL électronique. Nous avons également effectué des irradiations avec des ions de moyenne énergie mettant un jeu un TEL nucléaire non négligeable. Les conditions d'irradiation sont résumées dans le Tableau 10. Les valeurs de dE/dx et du parcours ont été calculées à l'aide du logiciel SRIM 2000 [2] en considérant une densité de 5 pour le β -PDT (valeur moyenne de densité des échantillons). Les valeurs de dE/dx fournies correspondent donc au dépôt d'énergie à l'entrée du matériau.

Tableau 10. Caractéristiques des irradiations effectuées sous faisceaux d'ions.

Ion	Energie (MeV)	Accélérateur	Parcours (μm)	dE/dx ($\text{MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)			
				Electronique		Nucléaire	
				surface	$\Delta d_{\text{constant}}$ (μm)	surface	$\Delta d_{\text{constant}}$ (μm)
Xe	450	ISL Berlin	29	21,4	≈ 13	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$\approx 2,5$
Kr	840	Ganil Caen	70	10,4	≈ 20	$7 \cdot 10^{-3}$	≈ 9
S	410*	Ganil Caen	110	2,5	≈ 10	$1,3 \cdot 10^{-3}$	≈ 25
I	170**	Tandem Orsay	11	15,4	≈ 2	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$\approx 1,5$
He	1,6	Aramis Orsay	4,2	0,4	≈ 1	$4 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0,5$
Au	4	Aramis Orsay	0,8	2,6	$\approx 0,2$	2,5	$\approx 0,4$

$\Delta d_{\text{constant}}$ représente la distance sur laquelle la valeur de dE/dx est constante à 10% près.

* lors de l'irradiation, les pastilles étaient enveloppées d'une feuille d'aluminium de 11,5 μm d'épaisseur afin d'éviter la pollution de la chambre en cas de délitement du matériau sous faisceau. L'énergie du faisceau au niveau de l'échantillon est de 390 MeV.

** lors de l'irradiation, les pastilles étaient enveloppées d'une feuille d'aluminium de 5 μm d'épaisseur afin d'éviter la pollution de la chambre en cas de délitement du matériau sous faisceau. L'énergie du faisceau au niveau de l'échantillon est de 95 MeV.

Les valeurs fournies pour les dE/dx et les parcours ont été calculées en conséquence.

III.2.1. Influence du TEL électronique

III.2.1.1. Mise en évidence de l'endommagement (irradiation sous faisceau d'ions xénon de 450 MeV)

Une première série d'expériences a été réalisée sous faisceau d'ions xénon ^{129}Xe de 450 MeV, à l'ISL de Berlin, utilisé en mode Van de Graaf. Les pastilles de β -PDT ont été irradiées sur la moitié de la surface d'une face, l'autre moitié étant masquée. Cela a permis d'observer l'influence de l'irradiation sur le β -PDT, tout en conservant une « zone témoin » non irradiée. Le parcours a été évalué à 30 μm . Les échantillons ont été soumis à des fluences comprises entre $3 \cdot 10^{12}$ et $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées sur la surface et la tranche des pastilles (Figure 26). Elles mettent en évidence une nette influence de l'irradiation sur la morphologie de l'échantillon. En surface, les joints de grains ont disparu sous l'effet du faisceau d'ions. Ce phénomène est aussi observé dans l'épaisseur de l'échantillon et s'accompagne de la diminution de la porosité intergranulaire. L'épaisseur de matériau modifiée par l'irradiation s'établit à 30 μm (Figure 26(c)). Cette valeur correspond au parcours des ions dans le matériau, confirmant ainsi que le changement de structure observé provient effectivement de l'irradiation. Nous pouvons noter que l'altération apparaît homogène sur la totalité du parcours. Il n'y a donc pas de modification selon la valeur de pouvoir d'arrêt qui varie au cours du parcours. Aucune trace qui correspondrait à un dépôt d'énergie maximal au niveau du pic de Bragg n'est notamment observée.

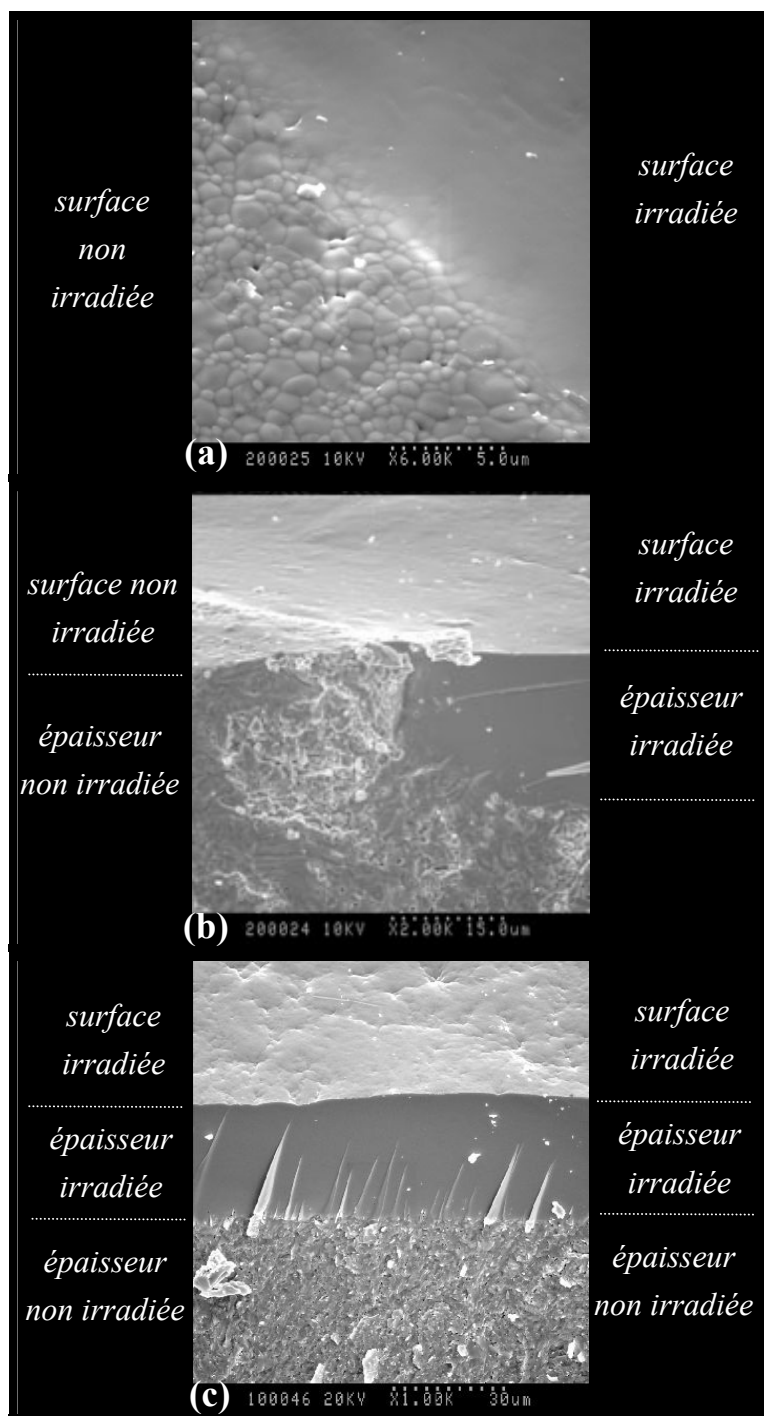


Figure 26. Observations par MEB, à différentes échelles, d'un échantillon fritté de β -PDT irradié (Xe 450 MeV, $2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$) sur la moitié de la surface de l'une des faces, l'autre étant masquée lors de l'irradiation : observation de la surface à la frontière entre les zones irradiée et non irradiée (a), observation de la tranche à la frontière entre les zones irradiée et non irradiée (b), observation de la tranche irradiée (c).

La tranche irradiée des échantillons a été analysée par Diffraction des Rayons X (DRX). Le diagramme obtenu (Figure 27) confirme la modification structurale sous irradiation relevée par MEB : l'irradiation a conduit à l'amorphisation du β -PDT. Pour des fluences supérieures à

$4.10^{12} \text{ cm}^{-2}$, cette amorphisation est totale (la fraction amorphe du β -PDT, définie par l'équation (24) présentée par la suite, est égale à 1).

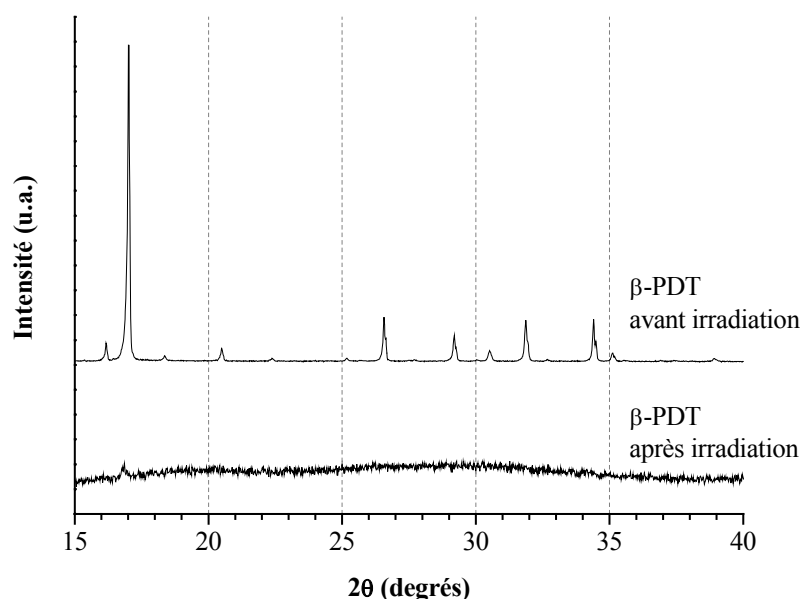


Figure 27. Diagrammes DRX d'une pastille frittée de β -PDT avant et après irradiation (Xe 450 MeV, $2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$).

Cette première série d'expériences a mis en évidence une sensibilité structurale du β -PDT lors de l'irradiation dans des conditions particulièrement agressives en terme de perte d'énergie (pouvoir d'arrêt électronique voisin de $21 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). Cette sensibilité se traduit par une amorphisation du matériau pouvant être totale pour des valeurs suffisantes de fluence.

III.2.1.2. Suivi de l'endommagement *in situ* par DRX (irradiation sous faisceau d'ions krypton de 840 MeV)

Nous avons donc cherché à suivre l'amorphisation du β -PDT au cours de l'irradiation. Dans ce but, un échantillon fritté de β -PDT a été irradié sur la ligne CHEXPIR (SME) du GANIL à Caen. Cette installation permet de suivre l'amorphisation du matériau irradié *in situ* grâce au diffractomètre de rayons X ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) placé en bout de ligne.

Les diagrammes DRX ont été enregistrés à température ambiante sur un domaine angulaire s'étendant de 10 à 60° (2θ). Le flux moyen était égal à $5.10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Les acquisitions de diagrammes de DRX ont été réalisées à différentes fluences comprises entre 10^{11} cm^{-2} et 10^{13} cm^{-2} (Figure 28).

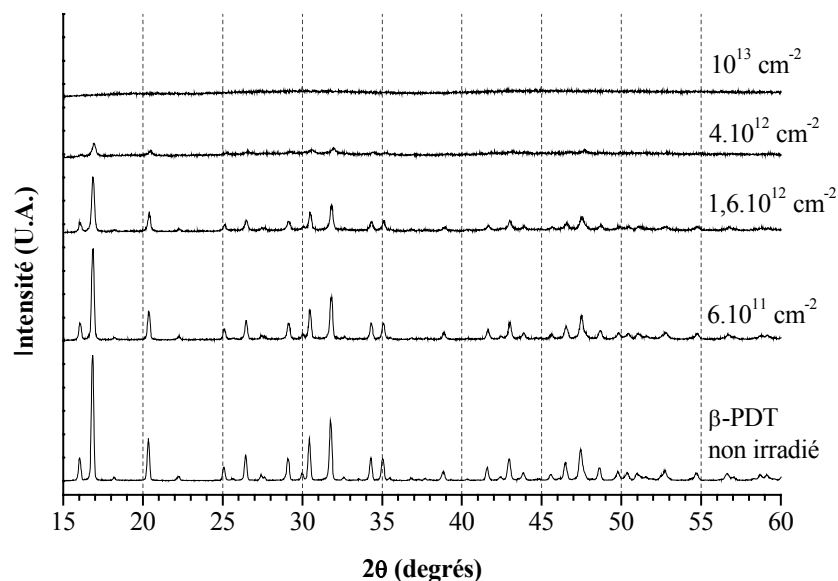


Figure 28. Suivi in situ de l'amorphisation par DRX d'une pastille frittée du β -PDT au cours de l'irradiation (Kr 840 MeV) pour différentes fluences d'irradiation.

La transformation du β -PDT lors de l'irradiation a ainsi été suivie en fonction de la fluence d'irradiation par l'analyse des diagrammes DRX. La Figure 28 met en évidence une disparition progressive des raies DRX caractéristiques du β -PDT lorsque la fluence d'irradiation augmente, ce qui traduit l'amorphisation du matériau sous faisceau d'ions. L'amorphisation totale est atteinte pour une fluence de 10^{13} cm^{-2} . La Figure 29 correspond à un agrandissement de la Figure 28 afin d'illustrer la variation de l'allure des pics au cours de l'irradiation.

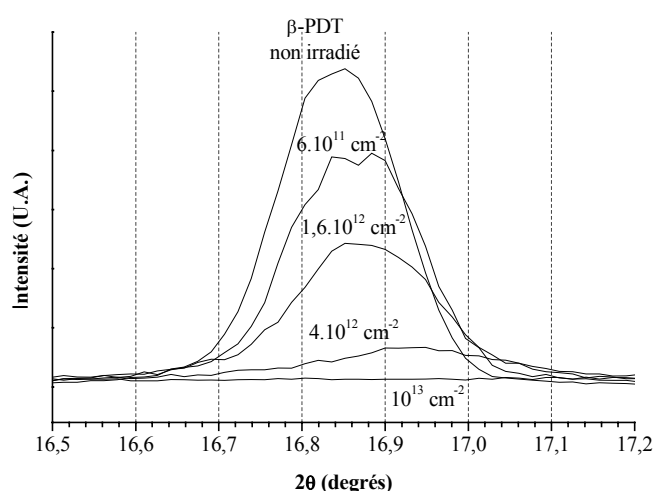


Figure 29. Détail de la Figure 28 (pic (020)) lors du suivi par DRX in situ de l'amorphisation d'une pastille frittée au cours de l'irradiation (Kr 840 MeV) pour différentes fluences d'irradiation.

Après avoir soustrait le bruit de fond, les caractéristiques de ces pics (largeur à mi-hauteur et aire) sont déterminés en ajustant chacun d'eux avec une fonction de type pseudo-Voigt (somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne).

III.2.1.2.1 Analyse de la largeur à mi-hauteur des pics

Les largeurs à mi-hauteur des pics n'ont pas pu être exploitées sur l'ensemble des diagrammes car elles deviennent rapidement difficiles à déterminer pour l'ensemble des fluences étudiées tant les pics sont peu intenses. Nous pouvons cependant noter l'élargissement des pics jusqu'à $5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$, fluence au delà de laquelle la mesure précise des largeurs à mi-hauteur s'est révélée impossible.

La relation de Debye-Scherrer [3] permet de lier la largeur à mi-hauteur d'un pic à la taille des domaines de cohérence et aux micro-contraintes. Lorsque la composante lorentzienne est majoritaire dans l'affinement des pics (ce qui est le cas dans cette étude), la relation peut s'écrire :

$$(21) \quad H \approx \frac{k \lambda}{\tau \cos \theta} + 4 \varepsilon \tan \theta + H_0$$

$$(22) \quad H \approx \delta(2\theta) + H_0$$

avec H : largeur à mi-hauteur du pic

k : facteur de forme compris entre 0,9 et 1 (en vue d'obtenir une approximation de la taille des domaines de cohérence, il est supposé par la suite égal à 1)

λ : longueur d'onde des rayons X (m)

τ : diamètre moyen des domaines de cohérence (m)

θ : moitié de l'angle de diffraction 2θ correspondant à la position du pic

ε : moyenne quadratique des déformations $\Delta d/d$, d étant la distance interréticulaire.

H_0 : élargissement instrumental, qui varie avec la position du pic.

$\delta(2\theta)$: largeur pure du pic, due seulement aux propriétés du matériau. Cette largeur dépend de la position du pic.

La largeur à mi-hauteur instrumentale H_0 a été déterminée grâce à un échantillon de silicium composé de grains de tailles bien supérieures au micron et dont les contraintes sont supposées nulles. Dans ces conditions, la largeur de raie est uniquement due à un élargissement instrumental (largeur non nulle du faisceau X, bruit électronique...). Les

largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction du silicium permettent d'estimer l'élargissement instrumental en fonction de la position du pic (Figure 30).

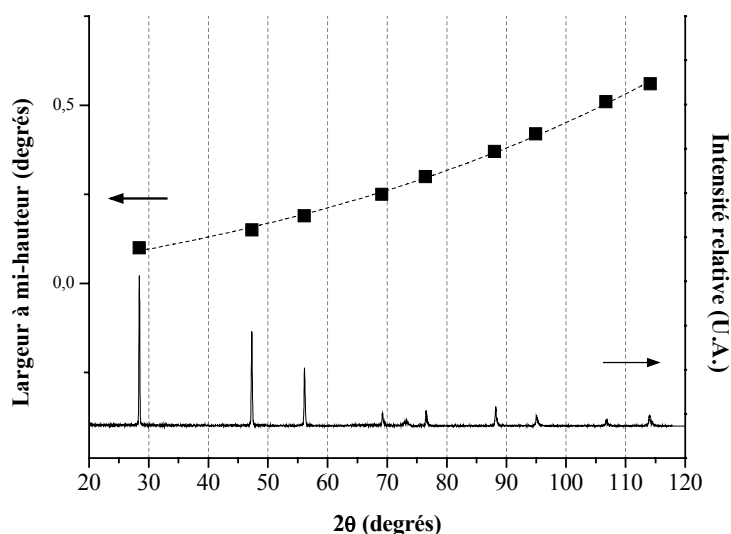


Figure 30. Diagramme DRX du silicium ; largeur des pics en fonction de la position angulaire.

La largeur à mi-hauteur pure moyenne $\delta_{moy.}$ a été déterminée sur les pics les plus intenses du diagramme, pour les différentes fluences d'irradiation. La Figure 31 représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur moyenne normalisée par rapport à celle du β -PDT avant irradiation. Elle met en évidence un élargissement des pics lorsque la fluence augmente, traduisant une diminution de la taille des domaines de cohérence au sein du matériau.

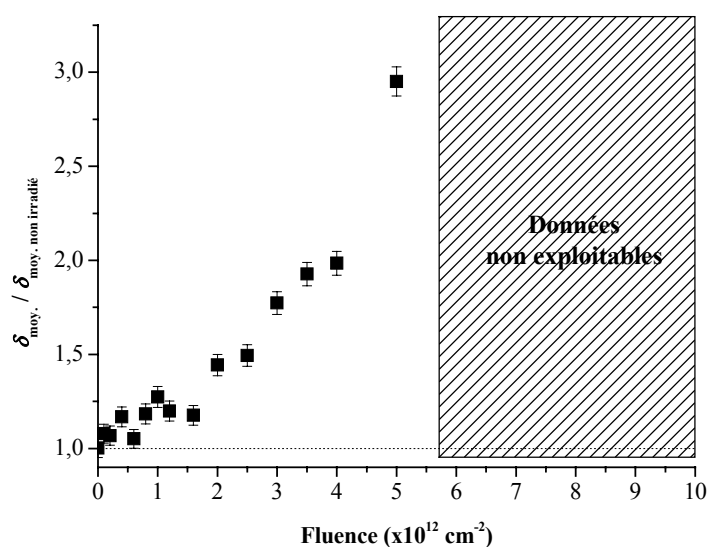


Figure 31. Variation de la largeur à mi-hauteur moyenne (δ) normalisée par rapport à la largeur à mi-hauteur du β -PDT non irradié en fonction de la fluence d'irradiation (Kr 840 MeV).

Afin de déterminer les différents paramètres susceptibles d'expliquer l'élargissement des pics, la relation de Williamson s'écrit :

$$(23) \quad \delta(2\theta) \cos \theta \approx \frac{k\lambda}{\tau} + 4\varepsilon \sin \theta$$

La fonction $\delta(2\theta) \cos \theta = f(\sin \theta)$ est affine avec une pente égale à 4ε et une ordonnée à l'origine égale à $k\lambda/\tau$. Le tracé de ces droites a permis de constater que ε était très faible (inférieur à 0,3%) donc qu'il était possible de négliger les contraintes. Par ailleurs, les valeurs des τ ont été estimées à partir des ordonnées à l'origine. Ces valeurs, supérieures à 500 nm, se situent en dehors du domaine de validité de la méthode d'exploitation des largeurs à mi-hauteur. Il est donc impossible d'exploiter les largeurs à mi-hauteur pour estimer la taille des domaines de cohérence.

Des observations MEB ont été réalisées sur des échantillons irradiés à différentes fluences (Figure 32) afin de suivre l'évolution de la taille des grains au cours de l'irradiation. D'après le cliché (a), l'échantillon avant irradiation présente une surface où les joints de grains sont nettement visibles, délimitant des domaines cohérents contenus dans les grains. Leur taille est comprise entre 0,5 et 2 μm , ce qui est cohérent avec la valeur estimée à partir des largeurs à mi-hauteur. Le cliché (b) montre qu'une irradiation de fluence $2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ entraîne une légère diminution de la taille des grains qui est alors inférieure à 1 μm . Mais les joints de grains sont toujours très marqués. Lorsque l'irradiation est poursuivie jusqu'à une fluence de 10^{13} cm^{-2} , il y a disparition des joints de grains, qui peut être interprétée comme le signe de la diminution de la taille des domaines cohérents.

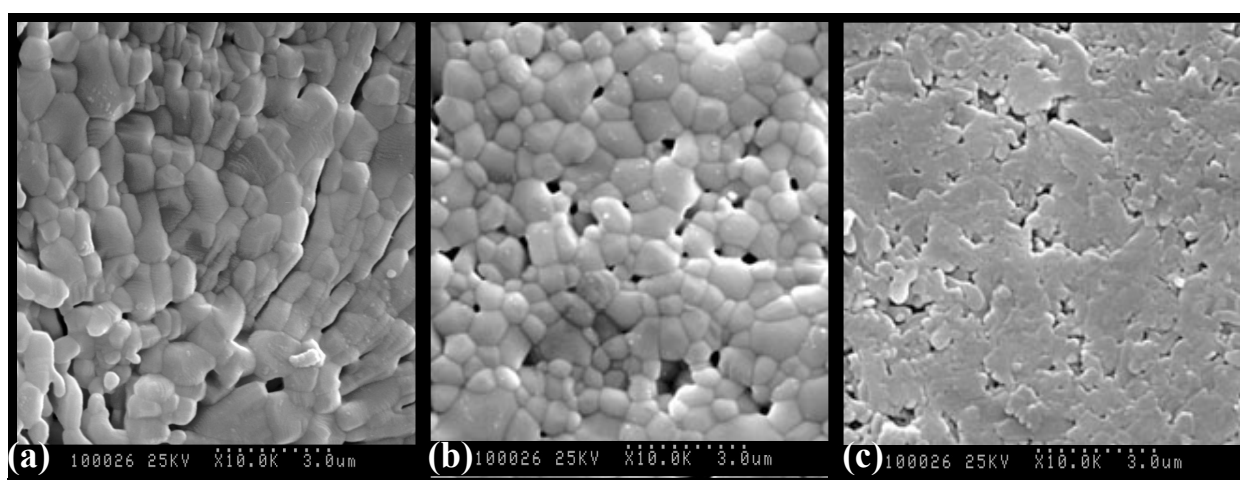


Figure 32. Observations par MEB de la surface d'une pastille frittée de β -PDT (a) avant irradiation, (b, c) après irradiation (Kr 840 MeV) à une fluence de $2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (b) et 10^{13} cm^{-2} (c).

Contrairement aux échantillons irradiés avec des ions xénon de 450 MeV dont les pores visibles par MEB disparaissaient lors de l'irradiation (Figure 26), les échantillons irradiés sous faisceau d'ions krypton ne présentent pas de diminution de la porosité observable à l'échelle micrométrique. Des analyses par B.E.T. sous argon ont d'ailleurs montré qu'il n'y avait pas de diminution de la surface spécifique. Cette différence de comportement est probablement liée à l'écart entre les valeurs des dE/dx électroniques associés aux deux expériences d'irradiation (Xe 450 MeV : $21 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$; Kr 840 MeV : $10 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). La modification structurale à l'échelle cristalline induite par l'irradiation s'accompagne d'une modification de la porosité quand le dépôt d'énergie est suffisamment important.

III.2.1.2.2 Analyse de l'aire des pics

L'aire des pics peut fournir une indication sur la proportion de la phase amorphe, appelée « fraction amorphe », laquelle est estimée par la formule (24) :

$$(24) \quad f_a = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{A_i^{\text{irradié}}}{A_i^{\text{non irradié}}}}{n}$$

avec $A_i^{\text{irradié}}$: aire nette du $i^{\text{ème}}$ pic du diagramme DRX de la pastille irradiée
 $A_i^{\text{non irradié}}$: aire nette du $i^{\text{ème}}$ pic du diagramme DRX de la pastille non irradiée
(ou, à défaut, sur la face vierge de la pastille irradiée).
 n : nombre de pics pris en compte

Il est important de préciser que la fraction amorphe ainsi définie caractérise l'altération moyenne dans l'épaisseur sondée par DRX. Elle n'est donc pas représentative de l'ensemble de la phase irradiée.

La Figure 33 représente la variation de la fraction amorphe de l'échantillon fritté de β -PDT calculée à l'aide de l'équation (24) en fonction de la fluence d'irradiation. Elle confirme la valeur de la fluence critique d'amorphisation complète du matériau, à savoir 10^{13} cm^{-2} dans ces conditions d'irradiation.

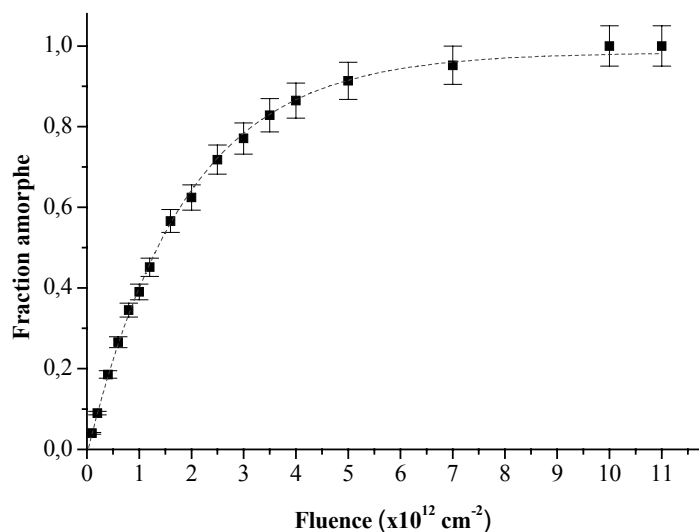


Figure 33. Variation de la fraction amorphe du β -PDT avec la fluence d'irradiation (Kr 840 MeV). La courbe en pointillé correspond au modèle d'impact direct.

L'irradiation conduit donc à l'amorphisation du β -PDT. Contrairement à la zirconolite pour laquelle l'irradiation conduit à des structures intermédiaires avant d'atteindre l'état amorphe, l'amorphisation du β -PDT paraît directe. Les données expérimentales sont en excellent accord avec une loi exponentielle, issue du modèle théorique dit d'« impact direct », présenté dans le chapitre I.2.1.5.1. et décrit par l'équation :

$$(25) \quad f_a = 1 - \exp(-\sigma \Phi)$$

où Φ est la fluence d'irradiation (cm^{-2})

σ est la section efficace d'endommagement (cm^2) lorsqu'on considère une irradiation externe.

La pente de la tangente à l'origine dépend du diamètre de la trace générée par les ions au sein du matériau. Dans le cas du β -PDT irradié avec des ions krypton de 840 MeV, ce diamètre de trace est estimé à $8,0 \pm 0,5 \text{ nm}$.

III.2.1.2.3 Evolution des paramètres de maille

Des affinements de paramètres effectués à l'aide du logiciel U-Fit [4] ont permis d'estimer les paramètres et le volume de maille du β -PDT au cours de l'amorphisation jusqu'à la fluence de $5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ correspondant à une fraction amorphe d'environ 0,9 (Figure 34). Au delà de cette valeur, les raies DRX ne sont plus suffisamment intenses pour conduire à des

résultats précis lors de l'affinement. L'amorphisation sous irradiation induit une diminution du volume de la maille dès les basses fluences, phénomène inhabituel et rarement observé. En effet, de nombreux matériaux irradiés, comme la fluoroapatite [5], présentent une augmentation de leur volume de maille dans les premières étapes de leur endommagement. Cependant, certains matériaux tels que la silice, subissent une densification, accompagnée de la diminution du volume de maille [6] : les tétraèdres SiO_4 sont décalés de leur position cristallographique initiale, conduisant à une contraction de la maille. Dans le β -PDT, ce rôle est très probablement assuré par les groupements phosphate ou diphosphate, qui seraient juste déplacés sans être détruits.

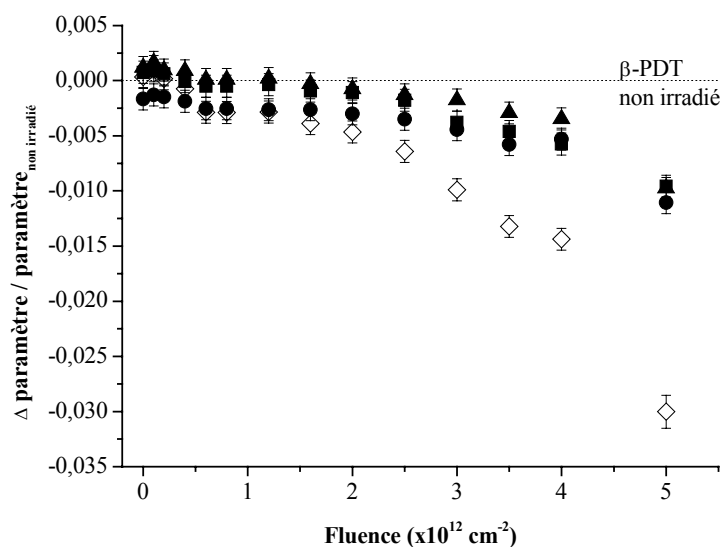


Figure 34. Variation relative des paramètres de maille (\bullet : a , \blacktriangle : b , \blacksquare : c) et du volume de maille (\diamond) du β -PDT en fonction de la fluence d'irradiation (Kr 840 MeV).

La diminution du volume de 3% est due à une diminution progressive et similaire des trois paramètres a , b et c . La diminution relative d'une dimension atteinte pour une fraction amorphe de 0,9 est d'environ 1%. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus par E. Pichot [7] lors de l'irradiation d'échantillons de β -PDT (densité relative de 90%) sous faisceau d'ions or de 5 MeV. Des études par profilométrie avaient mis en évidence, pour une fraction amorphe de 0,9, un retrait relatif moyen sur une dimension de la surface irradiée d'environ 2%. Les bords de la phase irradiée étant donc contraints par le raccord avec la zone non irradiée, il est raisonnable de supposer que la contraction de la maille n'intervient que sur la dimension perpendiculaire à la surface, et non dans le plan parallèle à la surface. La valeur relative du retrait de 2% est en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de notre étude.

La similitude des diminutions relatives des paramètres a , b et c traduit l'isotropie de l'amorphisation sous irradiation. Cette interprétation est compatible avec l'observation selon laquelle les aires des différents pics du diagramme DRX diminuent avec la même

« cinétique » par rapport à la fluence (Figure 35). Tous les plans cristallographiques présentent la même sensibilité à l'irradiation, il n'y a pas d'altération préférentielle, ce qui confirme l'isotropie de l'amorphisation.

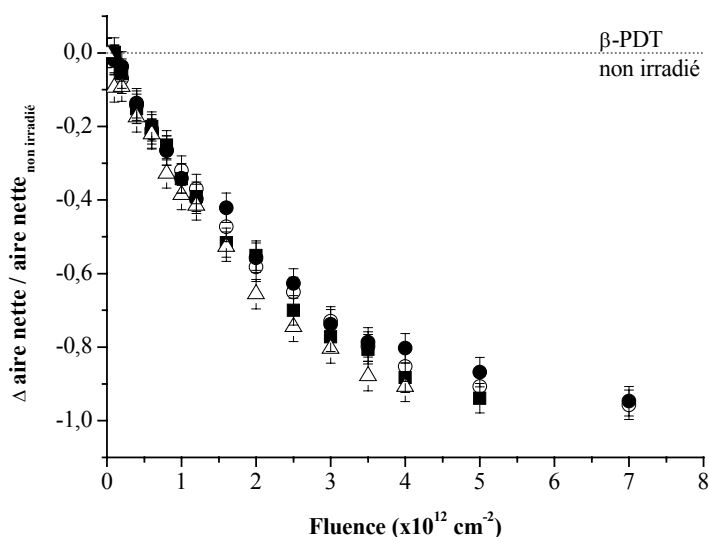


Figure 35. Variation relative des aires nettes normalisées de différents pics du diagramme de DRX du β -PDT en fonction de la fluence d'irradiation (Kr 840 MeV) correspondant aux plans cristallographiques suivants : ○ : (210) , ● : (020) , ■ : (212) , △ : (421).

III.2.1.3. Irradiations à plus faible taux d'excitation électronique (faisceau d'ions S de 410 MeV et faisceau d'ions He de 1,6 MeV)

Des expériences d'irradiation présentant des TEL électroniques plus faibles ont également été réalisées avec des faisceaux d'ions soufre S^{15+} de 410 MeV au Ganil et hélium He^+ de 1,6 MeV sur Aramis, pour lesquelles les valeurs des TEL électroniques sont respectivement de 2,5 et de 0,4 $\text{MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Les TEL nucléaires sont là encore négligeables. Ces irradiations ont été effectuées à température ambiante.

III.2.1.3.1 Irradiations sous faisceau d'ions soufre de 410 MeV

Sous faisceau d'ions soufre de 410 MeV, l'irradiation n'a pas permis d'atteindre le stade de l'amorphisation totale malgré des fluences maximales respectives de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (Figure 36). A fluence élevée, la fraction amorphe de l'échantillon, déterminée par des analyses DRX, atteint un plateau de valeur inférieure à 1. Cette fraction amorphe maximale f_a^{max} est voisine de 0,6.

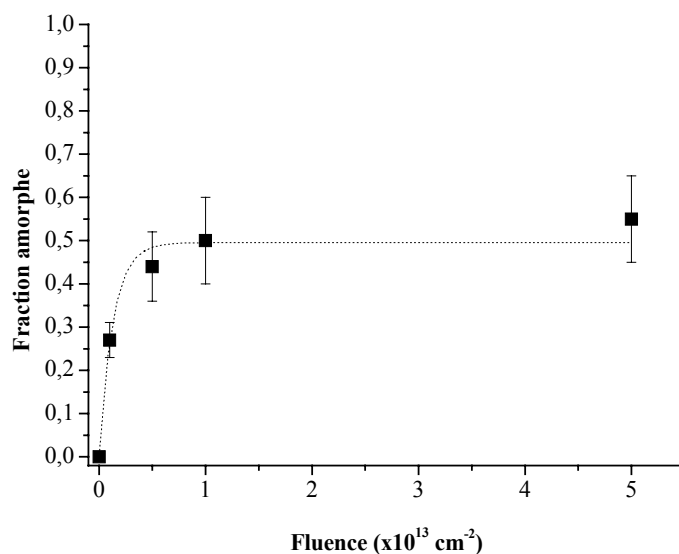


Figure 36. Variation de la fraction amorphe d'un échantillon fritté de β -PDTU avec la fluence d'irradiation (S 410 MeV).

Ces irradiations ont mis en évidence l'existence d'un seuil en taux d'excitation électronique. Pour des irradiations à température ambiante de TEL électroniques faibles, les fluences accessibles avec les installations à notre disposition ne suffisent pas à provoquer une amorphisation totale du matériau : le dépôt d'énergie n'étant pas suffisant pour déplacer tous les atomes de leurs sites cristallographiques initiaux.

Des observations par MEB ont été effectuées sur les pastilles irradiées. La Figure 37 présente les clichés de la tranche d'une pastille frittée de β -PDTU irradiée sous faisceau de soufre de 410 MeV avec une fluence de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. La micrographie Figure 37(b) met en évidence une hétérogénéité structurale interne en fonction de la profondeur, c'est-à-dire le long du parcours des ions estimé à 110 μm dans de telles conditions d'irradiation. Compte tenu d'un angle d'une quarantaine de degrés entre le support et le plan d'observation par MEB, il est nécessaire de multiplier l'échelle et les longueurs observées par un facteur 1,3. En tenant compte de cette correction, la fin du parcours se situe juste en dessous de la zone « sombre » du cliché (b). Cette zone, dont la frontière inférieure est plus nette que la frontière supérieure, est caractérisée par une disparition complète des joints de grains, comme en témoigne le cliché (c). Comme cela avait été observé lors de l'irradiation sous faisceau d'ions xénon (Figure 26), la diminution de la porosité et la disparition des joints de grains reflètent la modification structurale du matériau sous irradiation. Peu visible dans la première quarantaine de micromètres, cette altération augmente progressivement pour atteindre un maximum dans la zone sombre puis elle diminue brusquement à la fin du parcours. Ce profil n'est pas sans rappeler celui du dépôt d'énergie au fil du parcours (Figure 37(a)). La zone sombre

correspond au maximum de ce dépôt d'énergie (pic de Bragg). Les rayons X ne pénétrant au maximum que dans les 10 premiers micromètres d'épaisseur, les analyses par DRX ne permettent pas d'observer une amorphisation totale. L'amorphisation partielle déduite des valeurs de f_a ne s'observe pas nécessairement dans l'ensemble de la phase irradiée. Au regard de ces clichés MEB, il est vraisemblable que l'amorphisation soit totale au niveau du pic de Bragg, entre 70 et 110 μm de profondeur dans la zone irradiée, lorsque le dépôt d'énergie électronique est voisin des $5 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. L'amorphisation partielle du début du parcours peut être interprétée par des traces d'ions correspondant à des cylindres discontinus, l'énergie déposée étant trop faible pour assurer la continuité de la trace. La phase résultante contient à la fois des zones amorphes et des zones cristallines. Des analyses par Microscopie Electronique à Transmission permettraient de confirmer de cette hypothèse.

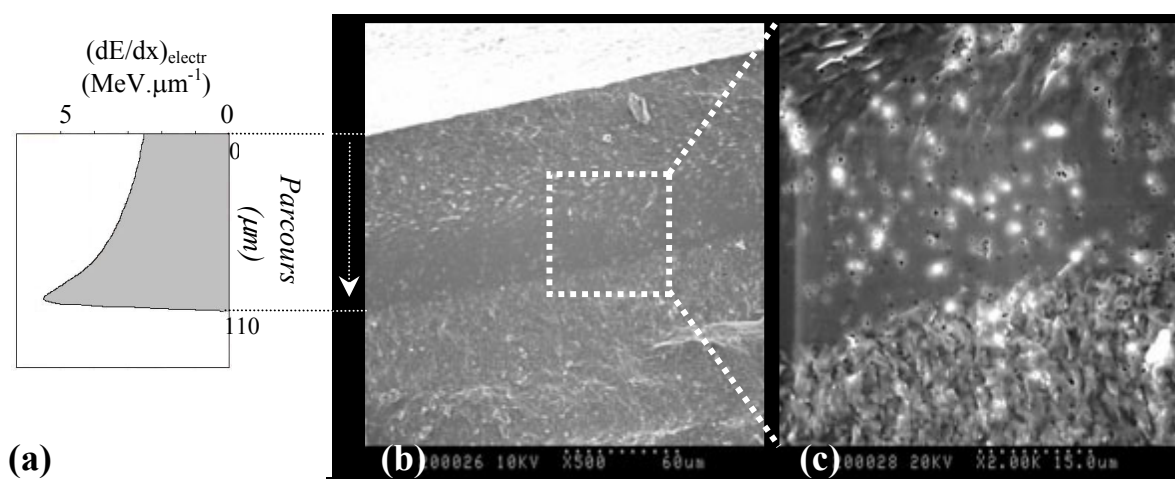


Figure 37. Profil du dE/dx électronique en fonction du parcours ($S\ 410 \text{ MeV}$, $5.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) (a) ; observations par MEB de la tranche d'une pastille frittée de β -PDTU irradiée ($S\ 410 \text{ MeV}$, $5.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) (b,c).

III.2.1.3.2 Irradiations sous faisceau d'ions hélium de 1,6 MeV

Dans le cas du faisceau d'ions He de 1,6 MeV, les analyses par DRX n'ont révélé aucune altération de structure du matériau pour des fluences allant jusqu'à $2.10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Dans ces conditions d'irradiation, le parcours des ions dans le β -PDTU est de 4,2 μm . Les analyses de DRX ont donc été effectuées en mode « rasant », avec un angle incident de 3 degrés : la pénétration des rayons X est alors estimée à 1,0 μm [8]. L'absence d'altération structurale du β -PDTU à une fluence de $2.10^{16} \text{ cm}^{-2}$ permet d'estimer la valeur inférieure de la dose critique d'amorphisation totale sous rayonnement α de 1,6 MeV. En effet, si l'on estime à environ 1 mg la masse de la phase altérée (sur la base d'un parcours de 4,2 μm et compte tenu des caractéristiques géométriques de la pastille (Tableau 7)), la dose totale reçue est d'environ

$10^{19} \alpha.g^{-1}$. Cette valeur, représentant la valeur minimale de la dose critique d'amorphisation totale sous rayonnement α de 1,6 MeV, est compatible avec celle estimée lors d'études antérieures [9] et estimée à $5.10^{18} \alpha.g^{-1}$ pour des particules α de 4 MeV.

Les observations par MEB des pastilles irradiées sous faisceau d'ions He sont présentées sur la Figure 38. Les joints de grains ne paraissent pas modifiés par l'irradiation, confirmant ainsi l'absence de modification structurale en surface du matériau à une fluence de $2.10^{16} cm^{-2}$ avec ce type d'ions.

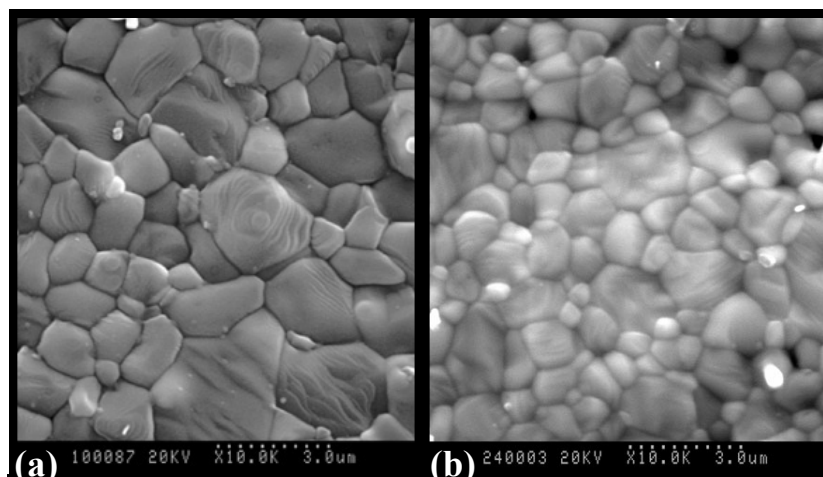


Figure 38. Observations par MEB de la surface d'une pastille frittée de β -PDTU avant irradiation (a) et après irradiation (b) (He 1,6 MeV, $2.10^{16} cm^{-2}$).

III.2.1.4. Bilan des irradiations sous faisceau d'ions à TEL majoritairement électronique

III.2.1.4.1 Conséquences de l'irradiation sur la structure du matériau

Les échantillons de β -PDT et de β -PDTU ont donc été soumis à différentes expériences d'irradiation avec des faisceaux d'ions de haute énergie, pour lesquels la contribution du dE/dx électronique était largement prédominant sur celle du dE/dx nucléaire. La variation des fractions amorphes en fonction de la fluence est résumée dans la Figure 39.

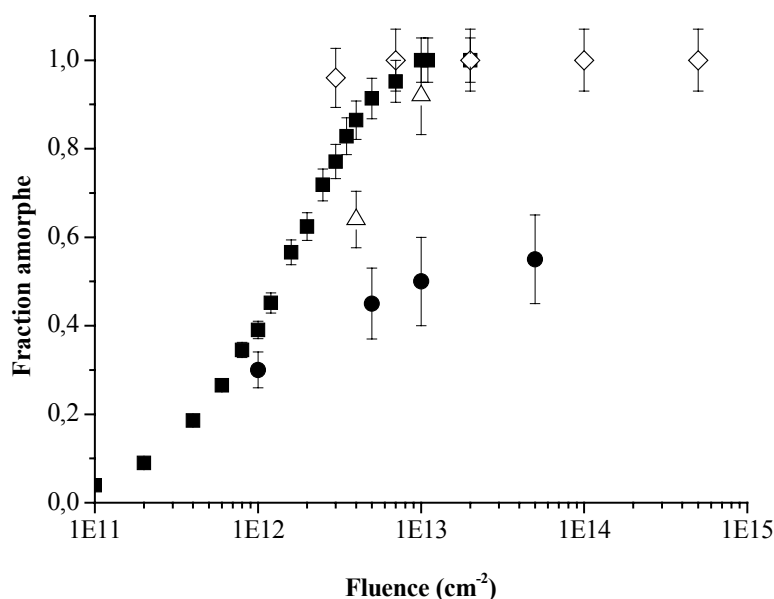


Figure 39. Variation de la fraction amorphe des solutions solides de β -PDT(U) en fonction de la fluence d'irradiation pour différents faisceaux d'ions (\diamond : Xe 450 MeV, \blacksquare : Kr 840 MeV, \bullet : S 410 MeV, \triangle : I 170 MeV).

L'ensemble de ces expériences permet d'évaluer le comportement du β -PDT sous irradiation en fonction de la valeur du dE/dx électronique (Figure 40). Trois comportements distincts sont alors mis en évidence. Le premier est observé lorsque le pouvoir d'arrêt électronique est supérieur à $5 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Il implique une amorphisation totale de la céramique au delà d'une fluence limite qualifiée de « fluence limite d'amorphisation totale ». Pour amorphiser entièrement le β -PDT, il faut atteindre des fluences supérieures à cette valeur limite voisine de 10^{13} cm^{-2} dans les trois cas étudiés (Kr 840 MeV, I 170 MeV et Xe 450 MeV).

Lorsque le pouvoir d'arrêt électronique est inférieur à une valeur limite comprise entre $0,4$ et $2,5 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, le matériau ne présente aucune amorphisation.

Pour des valeurs de pouvoir d'arrêt électronique intermédiaires, il existe un seuil d'amorphisation associé à une fraction amorphe maximale atteinte inférieure à l'unité. Il n'a pas été possible d'atteindre expérimentalement le stade de l'amorphisation totale. Ce phénomène, se traduisant par l'existence d'un seuil en taux d'excitation électronique, a été attribué à la formation de traces discontinues lorsque le dépôt d'énergie est trop faible. L'amorphisation n'est alors que partielle. Lorsque la valeur du dE/dx augmente, ces traces se superposent, devenant ainsi continues, ce qui conduit à l'amorphisation totale.

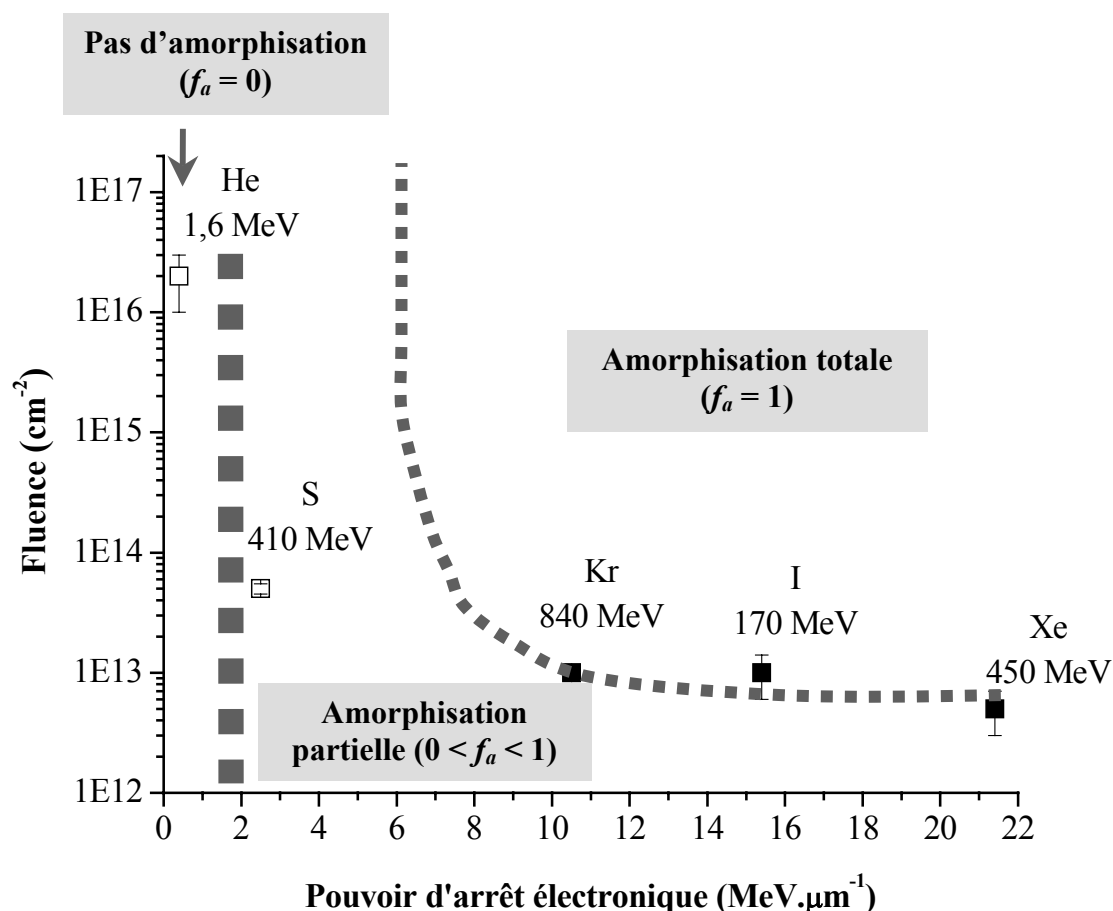


Figure 40. Comportement du β -PDT sous irradiation en fonction du pouvoir d'arrêt électronique (■ : fluence limite d'amorphisation totale ; □ : fluence la plus élevée atteinte expérimentalement et pour laquelle l'amorphisation partielle a été atteinte).

III.2.1.4.2 Conséquences de l'irradiation sur la composition chimique au sein du matériau

La première conclusion issue de ces expériences porte sur la similitude de comportement sous irradiation du β -PDT et des solutions solides de β -PDTU de différentes compositions. En effet, les expériences d'irradiation ont été effectuées simultanément sur des échantillons de β -PDT, β -PDTU contenant 10% en mole d'uranium et, dans le cas du krypton, également sur du β -PDTU contenant 50% en mole d'uranium. Aucune différence notable de comportement n'a été observée entre ces différents échantillons. La substitution d'atomes de thorium par de l'uranium et le taux de substitution ne modifient donc pas les propriétés du matériau vis-à-vis de l'irradiation. Cette observation confirme ainsi l'hypothèse selon laquelle le β -PDTU irradié peut parfaitement simuler le β -PDT irradié pour les tests de lixiviation.

Des expériences complémentaires ont permis de suivre les conséquences sur la composition chimique du β -PDT et des solutions solides de β -PDTU. Pour ce faire, des échantillons non irradiés et irradiés ont été soumis à des MicroAnalyses par Sonde Electronique (MASE). Par cette technique, l'épaisseur sondée est de l'ordre du micromètre, donc largement inférieure au parcours des ions dans le cas des échantillons étudiés (Tableau 11).

Tableau 11. Résultats de MASE obtenus pour des échantillons frittés de β -PDT et de β -PDTU avant et après irradiation (Xe 450 MeV, S 410 MeV, I 170 MeV).

	β -PDT		non irradié	β -PDTU	
	non irradié	Xe $2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$		S $5.10^{13} \text{ cm}^{-2}$	I $4,25.10^{12} \text{ cm}^{-2}$
O (% mas.)	$24,8 \pm 0,3$	$25,1 \pm 0,1$	$24,9 \pm 0,8$	$25,3 \pm 0,2$	$25,1 \pm 0,2$
P (% mas.)	$12,6 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,5$	$12,9 \pm 0,1$	$12,7 \pm 0,1$
Th (% mas.)	$61,2 \pm 0,6$	$62,8 \pm 0,5$	$56,8 \pm 1,1$	$58,0 \pm 0,9$	$58,4 \pm 0,9$
U(% mas.)	---	---	$5,1 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,3$
Rapport molaire (Th+U)/P	$0,65 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,01$
Rapport molaire U/(Th+U)	---	---	$0,80 \pm 0,09$	$0,79 \pm 0,09$	$0,77 \pm 0,09$

Les compositions élémentaires du β -PDT et des solutions solides de β -PDTU ne sont pas modifiées par l'irradiation, que l'amorphisation soit complète (cas du xénon à $2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$: $f_a = 1$) ou partielle (cas du soufre à $5.10^{13} \text{ cm}^{-2}$: $f_a = 0,6 \pm 0,1$; cas de l'iode à $4,25.10^{12} \text{ cm}^{-2}$: $f_a = 0,7 \pm 0,1$). Par ailleurs, ces analyses ont révélé l'absence de domaines polyphasés induits par l'irradiation. Les mêmes valeurs de composition élémentaire ont été obtenues en tout point des échantillons étudiés. Il n'y a donc pas de diffusion préférentielle d'un élément au sein de la céramique au cours de l'irradiation. Le rapport (Th+U)/P, caractéristique du β - β -PDT, des solutions solides de β -PDTU ou de leurs précurseurs, reste également inchangé. La phase irradiée correspond donc à du β -PDT amorphe. L'absence d'eau lors de l'irradiation exclut également la possibilité de formation de PHPTH et de PHPT.

Afin de confirmer ce dernier point, des analyses par spectroscopie μ -Raman ont été effectuées sur les phases irradiées. La Figure 41 permet de comparer les spectres enregistrés pour un échantillon de β -PDT non irradié et le même matériau amorphisé après irradiation. Hormis une ligne de base croissante liée à la forte luminescence des défauts induits par l'irradiation, les deux spectres sont similaires. Bien que faible, la bande d'émission située entre 720 et 760 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation symétrique du pont P-O-P [10], traduit la présence des groupements diphosphate dans le matériau irradié. Les bandes caractéristiques de la liaison P-O des tétraèdres PO_4 sont observées entre 350 et 450 cm^{-1} (δ_s), entre 560 et 620 cm^{-1} (δ_{as}), entre 950 et 1000 cm^{-1} (ν_s) et entre 1020 et 1150 cm^{-1} (ν_{as}).

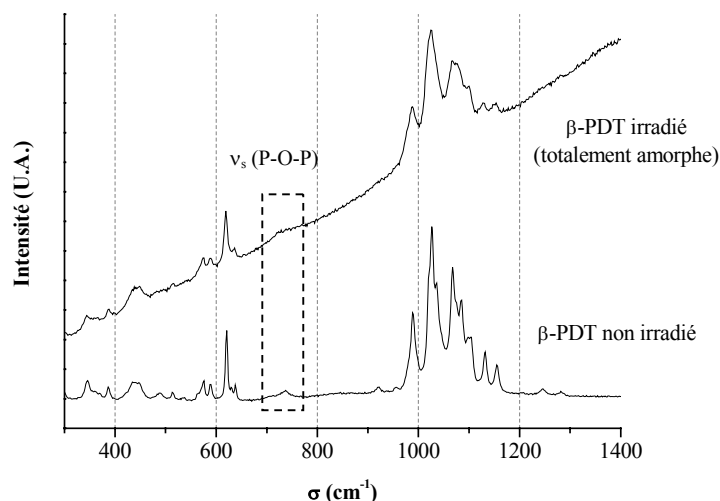


Figure 41. Spectres μ -Raman d'un échantillon de β -PDT fritté avant et après irradiation.

Les tétraèdres phosphate et les ponts diphosphate ne paraissent donc pas affectés par l'irradiation. Ils sont préservés même pour l'échantillon le plus irradié. L'existence des bandes caractéristiques des tétraèdres PO_4 et des ponts P-O-P implique la rigidité de ces groupements, qui se réorganisent sans se détruire sous l'effet de l'irradiation. Un phénomène similaire avait été observé sur les groupements silicate de la silice sous irradiation [6].

L'amorphisation a lieu à l'échelle de la maille, mais ne détruit pas les groupements chimiques covalents. Ceci semble impliquer l'existence de deux niveaux d'altération du matériau sous irradiation. Le premier, caractérisé par DRX et donc lié à la cristallinité du matériau, correspond à la destruction du réseau cristallin à longue distance. C'est ce critère que nous avons utilisé jusqu'à présent pour caractériser l'état d'altération du matériau. Le second se situe à l'échelle des groupements et correspond à l'altération des liaisons chimiques. En considérant ce second critère, il apparaît que le matériau n'est pas complètement endommagé aux échelles de fluence utilisées lors des expériences, puisqu'il subsiste encore des tétraèdres phosphate après destruction du réseau cristallin.

Des analyses par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ont été effectuées sur des échantillons frittés irradiés afin de mettre en évidence la présence d'éventuels défauts paramagnétiques. La Figure 42 présente les spectres obtenus sur des échantillons irradiés à différentes fluences sous faisceau d'ions krypton de 840 MeV puis broyés.

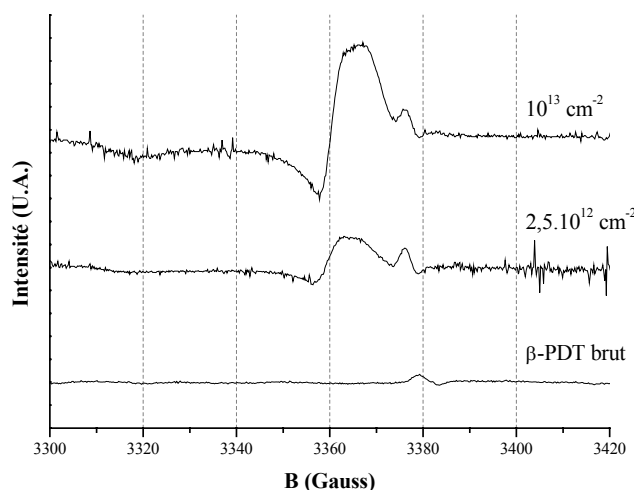


Figure 42. Spectres par RPE des échantillons de β -PDT irradiés (Kr 840 MeV) à différentes fluences.

On observe un massif vers 3360 Gauss dont l'intensité augmente avec la fluence d'irradiation. Ce signal singulet pourrait être lié au radical POO^\bullet dans lequel un électron non apparié est localisé sur l'oxygène terminal [11]. Ce groupement provient du déplacement d'un atome d'oxygène d'un groupement phosphate, qui viendrait se greffer sur l'oxygène d'une liaison P-O. Les groupements phosphate seraient donc en partie altérés par l'irradiation, certains d'entre eux semblant subir une transformation. La proportion de groupements concernés augmente avec la fluence d'irradiation, ce qui confirme le fait que ces défauts ponctuels sont induits par l'irradiation.

III.2.2. Influence du TEL nucléaire

Les résultats présentés précédemment portent sur des irradiations effectuées à « haute » énergie, afin de s'affranchir de la composante nucléaire du dépôt d'énergie. Il aurait été intéressant d'étudier de la même façon l'influence du dépôt d'énergie majoritairement électronique, par des irradiations avec des ions de quelques centaines de keV. Ces expériences auraient d'ailleurs été plus représentatives des conditions d'irradiation dans le site de stockage. Mais, compte tenu de l'utilisation ultérieure des échantillons lors des tests de lixiviation et des techniques d'investigation utilisées pour les caractérisations (essentiellement DRX, MASE et spectroscopie μ -Raman), il a été nécessaire d'altérer les échantillons sur une épaisseur significative. Des expériences d'irradiation avec des dépôts d'énergie de quelques centaines de keV n'auraient donc pas été exploitables.

Nous nous sommes donc intéressés à l'influence conjointe des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire. Des expériences d'irradiation ont été effectuées avec des faisceaux d'ions de moyenne énergie (de l'ordre du MeV). Des échantillons de β -PDTU ont été irradiés

avec des ions Au^{3+} de 4 MeV sur l'installation Aramis. Dans ces conditions, le parcours est estimé à $0,8 \mu\text{m}$ et les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire sont respectivement de 2,6 et de $2,5 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$.

Des observations par MEB ont permis de mettre en évidence un effet important de l'irradiation sur la structure du matériau (Figure 43). Une partie de la surface de la pastille, masquée par un fil métallique de fixation lors de l'irradiation, a joué le rôle de zone témoin. De même que pour les irradiations à haute énergie, les joints de grains observables sur la surface non irradiée ne sont plus visibles sur la surface irradiée.



Figure 43. Observation par MEB de la surface d'une pastille frittée de β -PDTU à la frontière entre la zone non irradiée et la zone irradiée (Au 4 MeV, $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$).

Les fractions amorphes des échantillons irradiés calculées à partir des aires nettes des pics des diagrammes de DRX sont reportées sur la Figure 44. Compte tenu du faible parcours des ions ($0,8 \mu\text{m}$), ces acquisitions ont été réalisées en mode « rasant », avec un angle incident de 2 degrés, pour lequel les rayons X pénètrent dans l'échantillon jusqu'à $0,7 \mu\text{m}$, afin de sonder principalement la zone irradiée.

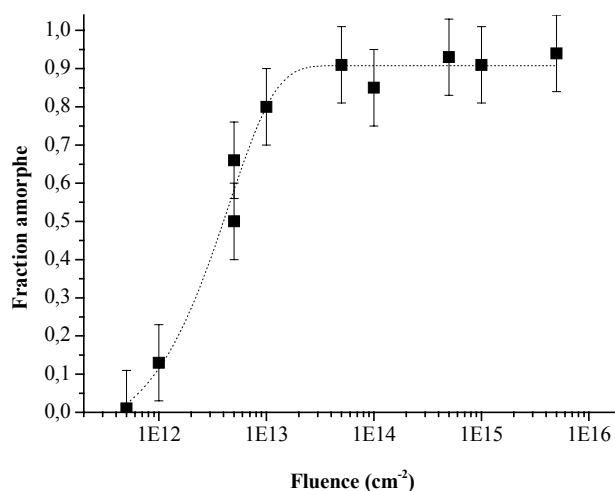


Figure 44. Variation de la fraction amorphe du β -PDT en fonction de la fluence d'irradiation (Au 4 MeV).

Le β -PDTU est complètement amorphisé à partir d'une fluence limite d'environ $5.10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Le pouvoir d'arrêt ayant une contribution nucléaire non négligeable, il est ici judicieux de quantifier les dégâts occasionnés par un ion par des calculs de dpa (déplacements par atome). D'après les valeurs fournies par SRIM, les énergies de déplacement estimées par des calculs de dynamique moléculaire (Tableau 12) et en utilisant la relation (26), la fluence critique d'amorphisation de $5.10^{13} \text{ cm}^{-2}$ est équivalente à 0,2 dpa.

$$(26) \quad D = \frac{C \Phi}{P n}$$

avec D : nombre de déplacements par atome (dpa),
 Φ : fluence (cm^{-2}),
 C : nombre de déplacements par particule incidente, estimé à $1,9.10^4$,
 P : parcours des ions, estimé à $0,8 \mu\text{m}$,
 n : densité atomique moyenne, estimée à $6,7.10^{22} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas du β -PDT pour une densité relative voisine de 95%.

Tableau 12. Energies de déplacement moyennes calculées par Dynamique Moléculaire considérées pour les calculs SRIM [12].

atome	O	P	Th
E_d (eV)	32	73	60

Le pouvoir d'arrêt électronique des ions or de 4 MeV dans le β -PDT ($2,6 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) est similaire à celui des ions soufre de 410 MeV ($2,5 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). Ces deux expériences d'irradiation diffèrent donc principalement par leur pouvoir d'arrêt nucléaire, égal à $2,5 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ dans le premier cas tandis qu'il est totalement négligeable dans le second. La nature et la répartition des dépôts d'énergie varient considérablement entre les deux situations. Les simulations effectuées à l'aide du logiciel SRIM mettent en évidence ces différences d'interactions entre l'ion incident et le β -PDT pour les deux expériences (Figure 45). Notons que ces simulations tiennent compte, dans le cas du soufre, de la couche d'aluminium dont les pastilles avaient été enrobées pour éviter toute contamination de la chambre d'irradiation en cas de perte d'intégrité des échantillons.

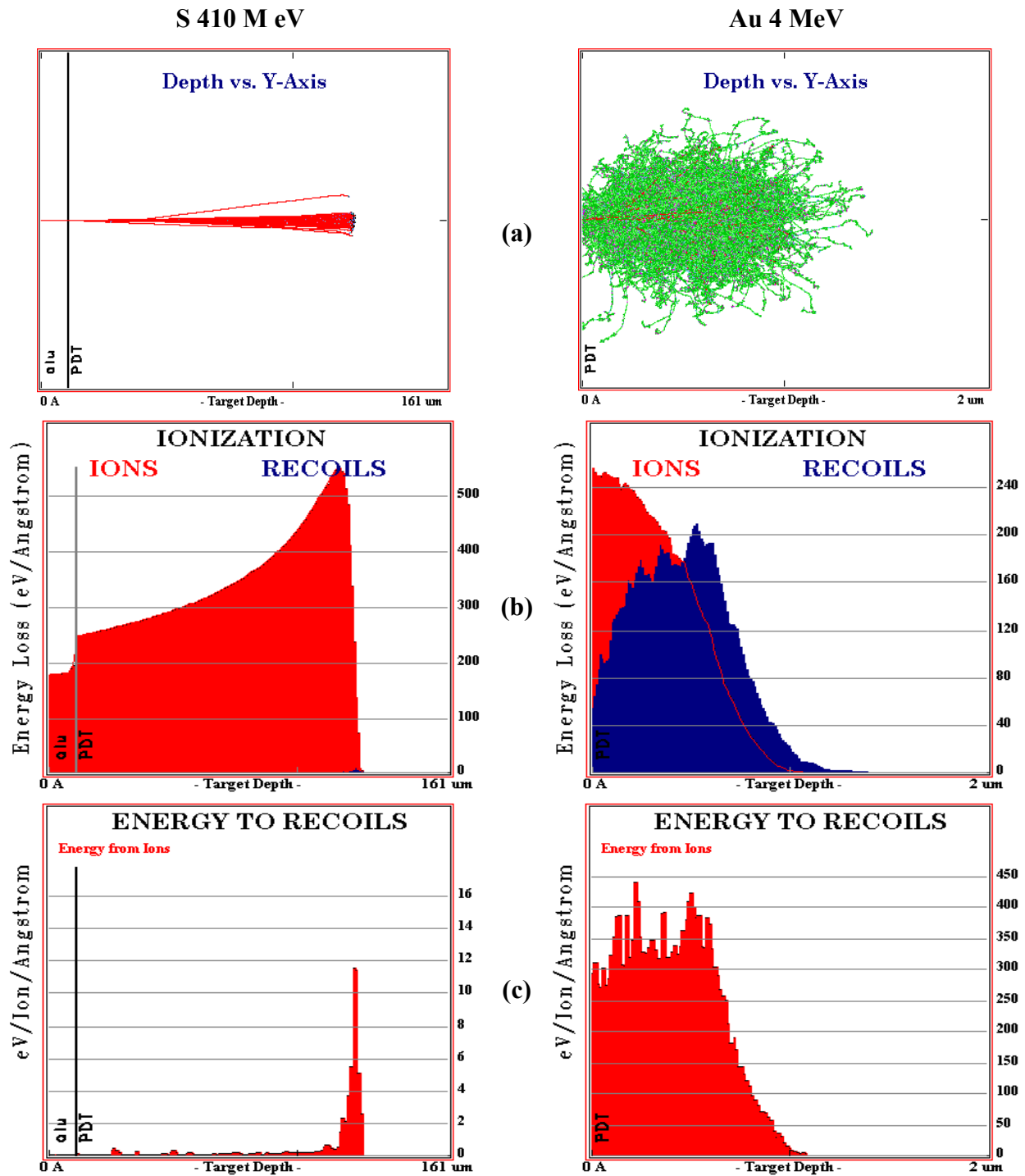


Figure 45. Effets de l'irradiation dans le β -PDT selon le pouvoir d'arrêt nucléaire (SRIM 2000) : parcours (a), profil des interactions électroniques (b), profil des interactions nucléaires (c).

Cette expérience montre que le pouvoir d'arrêt nucléaire joue donc un rôle prédominant dans le processus d'amorphisation. En effet, l'irradiation sous faisceau d'ions S de 410 MeV ne permet pas d'amorphiser totalement le β -PDT puisque pour cette même fluence de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, la fraction amorphe obtenue est d'environ $0,6 \pm 0,1$. L'amorphisation est donc considérablement facilitée par le pouvoir d'arrêt nucléaire. Les cascades de déplacement

induites par les chocs balistiques entre les ions et les atomes du matériau déplacent ces derniers de leurs sites cristallographiques. Lorsque la densité de ces cascades est suffisante pour conduire à un recouvrement, l'amorphisation est totale.

De même que pour l'irradiation sous faisceau d'ions Kr à 840 MeV, le processus d'amorphisation du β -PDT sous faisceau d'ions Au de 4 MeV est en accord avec le modèle d'impact direct. Cette observation rejoint celle issue d'une étude antérieure. En effet, E. Pichot *et al.* ont montré que le β -PDT irradié sous faisceaux d'ions Au de 5 MeV suit un processus d'amorphisation correspondant au modèle de l'impact direct [7]. Par ailleurs, ils avaient conclu que la dose limite d'amorphisation du β -PDT dans ces conditions d'irradiation était comprise entre 0,1 et 0,4 dpa, ce qui corrobore la valeur de 0,2 dpa estimée à partir de la présente étude.

Les mêmes analyses destinées à étudier la composition chimique des composés irradiés ont été effectuées. Les résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cadre des irradiations à fort taux d'excitation électronique.

L'irradiation du β -PDT sous faisceau d'ions à température ambiante induit des modifications structurales importantes. Les interactions électroniques provoquent l'amorphisation du matériau, laquelle peut être totale lorsque le pouvoir d'arrêt est supérieur à $5 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. En plus d'une disparition des joints de grains, l'amorphisation s'accompagne d'une diminution du volume de maille d'environ 3%. Ceci peut être dû à la « réorganisation » des groupements phosphate et diphosphate au sein de la structure. Pour un pouvoir d'arrêt électronique inférieur à $5 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, un seuil dans la fraction amorphe apparaît. Le niveau d'endommagement maximal correspond alors à une fraction amorphe inférieure à l'unité. Les interactions nucléaires sont beaucoup plus efficaces. La dose critique d'amorphisation est alors estimée à 0,2 dpa. L'amorphisation n'affecte pas la composition chimique du β -PDT : le rapport caractéristique (Th+U)/P demeure inchangé.

Par ailleurs, les groupements phosphate, rigides, ne paraissent pas détruits par l'irradiation. Cette observation conduit à envisager l'existence de deux niveaux d'altération du matériau. Le premier, caractérisé par DRX, correspond à la destruction de l'ordre cristallin à grande échelle. Le second se situe à l'échelle des groupements chimiques. La RPE a mis en évidence la présence de quelques défauts ponctuels dans le sous-réseau phosphate. Mais ces derniers sont présents en faible quantité puisque les vibrations de liaison des groupements phosphate et diphosphate demeurent observables par spectrométrie μ -Raman dans le cas d'échantillons complètement amorphisés.

III.3. Comportement du β -PDT sous rayonnement γ .

Les rayonnements γ permettent de simuler les interactions électroniques dans le volume du matériau. L'irradiation d'échantillons frittés de β -PDT et de solutions solides associées β -PDTU sous rayonnement γ a été effectuée à l'Institut Curie d'Orsay, au sein d'un irradiateur de type IBL-637, à l'aide d'une source de ^{137}Cs dont les photons γ ont une énergie de 0,66 MeV. De par leur faible coefficient d'atténuation massique ($\mu/\rho = 0,054 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ [13] pour le β -PDT à cette énergie), les rayonnements traversent les échantillons, permettant ainsi une irradiation en volume. D'après la relation :

$$(27) \quad E(x) = E_0 e^{-\mu x}$$

un photon dépose 2,8% de son énergie initiale en traversant un échantillon de β -PDT de 1 mm d'épaisseur. Le pouvoir d'arrêt moyen équivalent est donc très faible : il est voisin de $2.10^{-5} \text{ MeV}.\mu\text{m}^{-1}$.

Les expériences d'irradiation ont été effectuées sous air à température ambiante. La dose intégrée reçue par l'échantillon est calculée à partir du temps d'exposition au rayonnement γ , le débit de dose ayant été déterminé grâce à un étalonnage par dosimétrie de Fricke.

La variation du débit de dose a été obtenue par placement des échantillons à différentes hauteurs dans l'irradiateur.

Tableau 13. Doses intégrées (kGy) reçues par les échantillons de β -PDT et de β -PDTU irradiés sous rayonnement γ .

Débit de dose* (Gy.min ⁻¹)	Temps d'exposition		
	50 heures	99 heures	14 jours
56,6	290	575	1950
10,9	56	---	---

* valeur déterminée par dosimétrie de Fricke (donc en J.min⁻¹ pour 1 kg d'eau)

Des observations par MEB ont été réalisées sur des échantillons irradiés. Contrairement aux irradiations sous faisceau d'ions au cours desquelles la microstructure en surface et en profondeur de l'échantillon était modifiée, l'irradiation par rayonnement γ n'a entraîné aucune transformation visible du matériau (Figure 46) : les joints de grains restent très marqués et la taille des grains ne paraît pas modifiée.

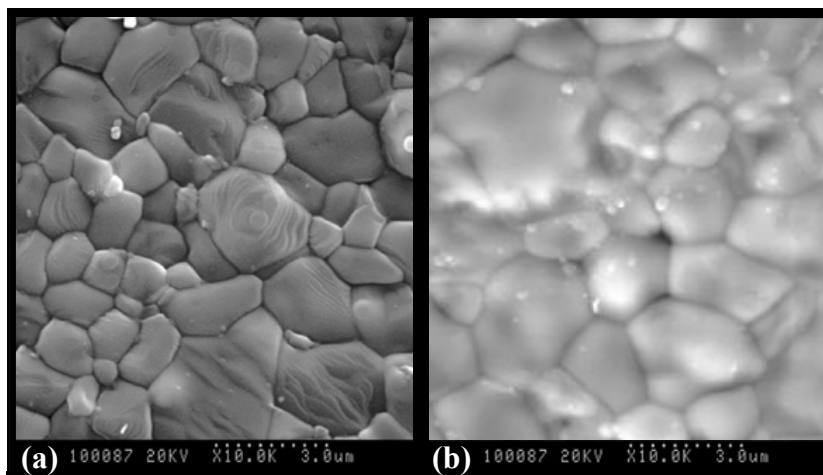


Figure 46. Observations par MEB de la surface d'une pastille frittée de β -PDTU avant irradiation (a), après irradiation γ (b) ($56,6 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 99 h, soit une dose intégrée reçue par le β -PDT de 575 kGy).

Les analyses par spectroscopie μ -Raman, par DRX et par MASE n'ont mis en évidence aucune modification chimique au sein du matériau, les résultats obtenus étant en tout point similaires à ceux du β -PDT non irradié.

Etant donné la faible valeur du pouvoir d'arrêt et compte tenu des résultats obtenus par irradiation sous faisceau d'ions, ces observations ne sont pas surprenantes.

Des études antérieures avaient mis en évidence, par RPE et thermoluminescence, la formation de défauts paramagnétiques dans le réseau phosphate du β -PDT sous rayonnement γ [11] ainsi que les températures de recuit spécifiques à chacun d'eux. Il s'agit de PO_4^{2-} , PO_3^{2-} et POO^\bullet . Ces trois défauts nécessitant l'éjection d'un électron, Griscom *et al.* avaient avancé, lors d'études antérieures à celle d'E. Pichot, l'hypothèse de l'existence de pièges d'électrons non paramagnétiques [14]. Les expériences de RPE réalisées au cours de ce travail n'ont pas permis de retrouver ces résultats : aucun signal correspondant aux défauts paramagnétiques observés lors des études antérieures n'a été détecté lors des diverses analyses effectuées au laboratoire de Physique du Solide du Mans. Il faut cependant noter qu'un dysfonctionnement de l'appareillage avait induit un chauffage des échantillons qui a pu entraîner un recuit des défauts préalablement à l'enregistrement des spectres.

III.4. Recuit thermique du matériau

La sensibilité à l'irradiation d'une matrice envisagée pour le stockage, notamment les doses critiques d'amorphisation, sont des informations essentielles pour l'utilisation éventuelle d'une céramique en tant que matrice de confinement spécifique d'actinides. Mais elles ne permettent pas à elles seules de prédire le comportement du matériau au cours de

l'entreposage. En effet, cette dose représente souvent moins de 5% du nombre total de déplacements par atome que subira le matériau au cours de stockage. L'amorphisation sera donc atteinte très rapidement à moins qu'il n'existe un processus de recuit efficace des défauts. Il est donc important d'étudier l'aptitude du β -PDT à cicatriser grâce à des recuits qui peuvent intervenir sous l'effet d'une augmentation de température ou d'une irradiation. Ces phénomènes peuvent avoir lieu dans le site de stockage, sous l'effet de l'auto-irradiation d'une part, et du dégagement d'énergie thermique des colis de déchets d'autre part.

Pour les composés présentant des analogues naturels, il est possible de déterminer la durée de vie des défauts isolés à température proche de la température ambiante, comme cela a été réalisé par exemple pour la zirconolite [15]. En effet, connaissant la dose intégrée reçue et en comparant la concentration réelle en défauts à celle qui serait obtenue sans l'intervention d'un recuit pour la dose cumulée reçue, il est possible d'accéder à la cinétique d'auto-guérison du matériau. Ces durées de vie sont de l'ordre de la centaine de millions d'années. Le β -PDT ne possédant pas d'analogues naturels, cette estimation s'avère impossible. Nous avons choisi d'étudier le recuit thermique d'échantillons préalablement amorphisés sous faisceau d'ions (Kr 840 MeV) selon un mode isochrone et un mode isotherme.

III.4.1. Etude isochrone (10 heures)

Un échantillon de β -PDT de fraction amorphe égale à l'unité a été soumis à plusieurs traitements thermiques successifs, de températures croissantes comprises entre 200 et 700°C pendant 10 heures puis analysé par DRX (Figure 47).

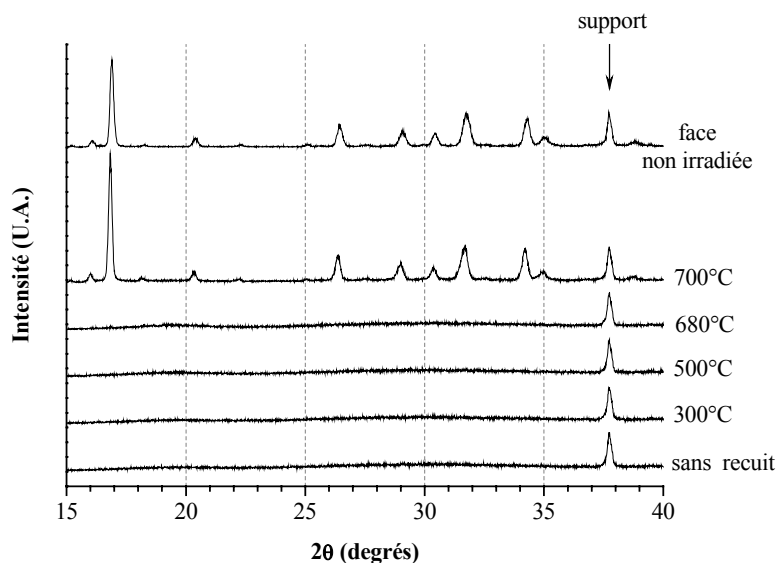


Figure 47. Variation des diagrammes DRX d'une pastille de β -PDT amorphe (Kr 840 MeV, $2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) au cours du recuit thermique isochrone (paliers de 10 heures)

La première conclusion de ce recuit porte sur la nature du produit obtenu : le recuit du β -PDT amorphe conduit exclusivement à la formation de β -PDT cristallisé. Ce résultat est cohérent avec la composition chimique de la phase amorphe. Le processus d'altération par irradiation est donc réversible grâce au recuit thermique.

Pour des paliers de 10 heures, le recuit complet du matériau intervient au voisinage de 700°C. Cette température apparaît donc comme un seuil de cristallisation en dessous duquel, pour des traitements thermiques isochrones de 10 heures, aucune « réorganisation » cristalline étendue du β -PDT n'est observable par DRX. Par contre, avec ces mêmes paliers de 10 heures, un recuit de défauts ponctuels a été mis en évidence par des analyses RPE (Figure 48).

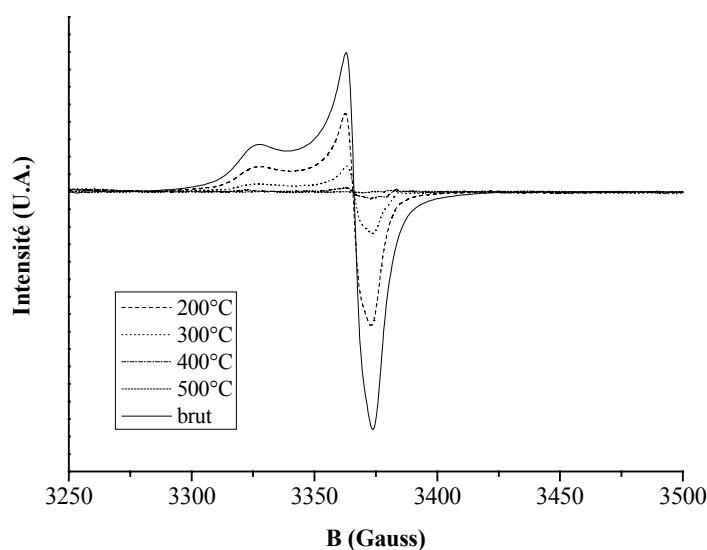


Figure 48. Spectres RPE du β -PDT irradié (Kr 840 MeV, $2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $f_a = 1$) puis recuit à différentes températures pendant 10 heures.

Il apparaît en effet que les défauts paramagnétiques du sous-réseau phosphate créés sous l'irradiation (comme nous l'avons vu au paragraphe III.2.1.4.2., Figure 42) disparaissent progressivement dès 200°C, comme en témoignent la diminution des signaux RPE correspondants. Les analyses par DRX et RPE permettent donc de supposer l'existence de deux niveaux de recuit, ce qui vient appuyer l'hypothèse émise au paragraphe III.2.1.4.2. posant l'existence de plusieurs niveaux de dégradation sous irradiation. L'un d'entre eux est relatif à la structure cristalline tandis qu'un autre, nécessitant une température de recuit moins élevée, concerne les défauts chimiques ponctuels du sous-réseau phosphate du matériau.

Les observations par MEB des échantillons irradiés puis recuits sont présentés sur la Figure 49. D'après les clichés 48(a) et 48(b), le recuit n'a aucune influence sur l'aspect de la surface des échantillons irradiés caractérisée par l'absence de joints de grains. La porosité

intergranulaire au sein de la pastille n'est pas significativement modifiée par le recuit (clichés 48(c) et 48(d)). La recristallisation opérée lors du traitement thermique n'est donc pas observable à l'échelle micrométrique. La réorganisation cristalline n'influe pas sur la porosité. Par contre, des microfissures apparaissent au sein du fritté. Elles reflètent les contraintes mécaniques subies par l'échantillon lors du traitement thermique à cause de l'expansion du volume de l'échantillon, qui conduisent souvent à l'éclatement de l'épaisseur irradiée.

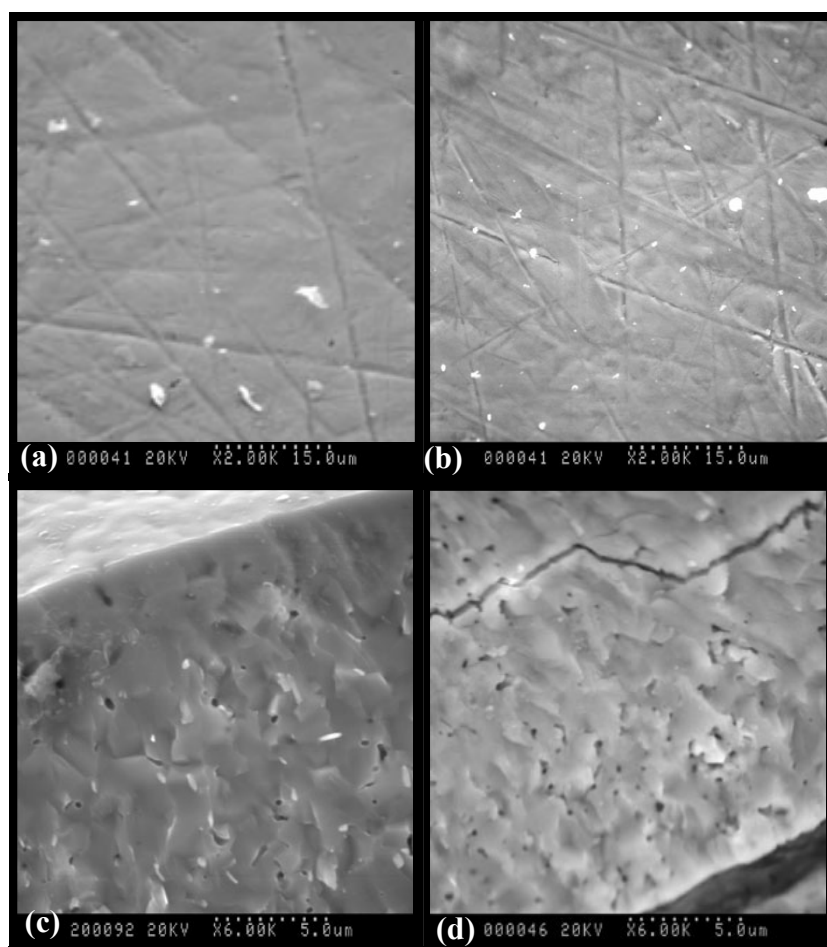


Figure 49. Observations par MEB de la surface et de la tranche d'une pastille frittée irradiée de β -PDTU (Kr 840 MeV, $2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $f_a = 1$) puis recuite ($T = 750^\circ\text{C}$, 15 h) : avant recuit (a,c), après recuit. (b,d).

III.4.2. Etude isotherme ($T = 750^\circ\text{C}$)

L'étude isochrone ayant permis d'estimer la température limite au dessus de laquelle le recuit est complet après 10 heures de traitement, nous avons réalisé des recuits isothermes afin de déterminer la cinétique de ces recuits. Deux des températures d'étude retenues sont supérieures à 700°C (750°C et 900°C), afin d'obtenir un recuit « rapide » en moins de 10 heures, tandis que la troisième a été fixée à une valeur inférieure à 700°C (630°C).

L'analyse des diagrammes DRX a permis d'évaluer la fraction amorphe de l'échantillon. La Figure 50 présente les diagrammes obtenus dans le cas de l'étude à 750°C : l'intensité des pics caractéristiques du β -PDT croît progressivement, reflétant la cristallisation du matériau.

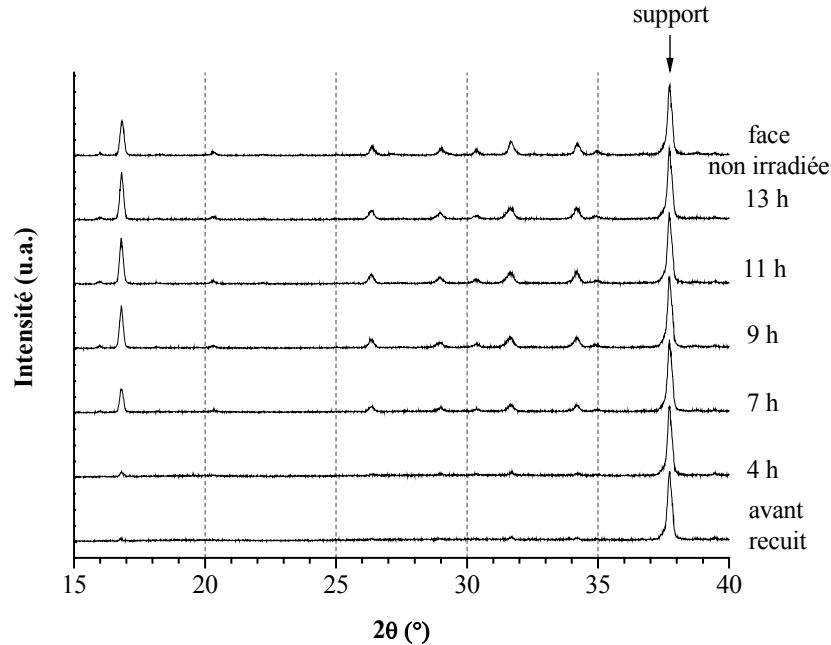


Figure 50. Evolution des diagrammes DRX d'une pastille de β -PDT amorphe (Kr 840 MeV, $2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) au cours du recuit thermique isotherme ($T = 750^\circ\text{C}$).

La fraction amorphe est là encore calculée à partir des diagrammes DRX selon la formule :

$$(28) \quad f_a = 1 - \frac{\sum_{i=1}^x \frac{A_i^{\text{irradié}}}{A_i^{\text{brut}}}}{x}$$

avec $A_i^{\text{irradié}}$: aire nette du $i^{\text{ème}}$ pic du diagramme DRX de la pastille irradiée
 $A_i^{\text{non irradié}}$: aire nette du $i^{\text{ème}}$ pic du diagramme DRX de la pastille non irradiée
 (ou, à défaut, sur la face vierge de la pastille irradiée).
 x : nombre de pics pris en compte

L'évolution des fractions amorphes aux trois températures d'étude est reportée sur la Figure 51. Les courbes présentent une forme sigmoïdale caractéristique d'un recuit en trois étapes [16]. La première étape est appelée « durée d'incubation » ; sa durée diminue avec la température. La seconde correspond à un régime en t^n caractéristique des mécanismes contrôlant le recuit. La troisième étape traduit le ralentissement du recuit en fin de processus.

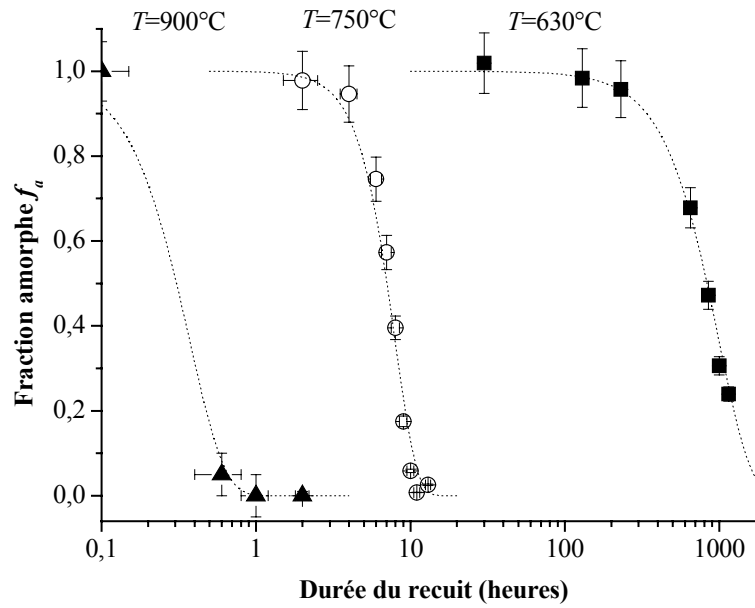


Figure 51. Evolution de la fraction amorphe d'un échantillon fritté de β -PDT au cours des recuits thermiques isothermes (630°C , 750°C , 900°C).

Ces courbes peuvent être décrites avec le formalisme de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [17,18], s'appuyant sur trois phénomènes simultanés : la nucléation de domaines solides, la croissance de ces domaines et la coalescence.

$$(29) \quad 1 - f_a = 1 - \exp(-k t^n)$$

avec t : durée de l'isotherme (s) ;

k : constante cinétique dépendant de la température (s^{-1}) ;

n : coefficient de JMA dont la valeur renseigne sur la dimensionnalité de la croissance des germes.

Le développement de l'équation de JMAK conduit à :

$$(30) \quad \ln\left(\ln\left(\frac{1}{f_a}\right)\right) = n \ln(t) + n \ln(k)$$

Le tracé de $\ln(\ln(1/f_a))$ en fonction de $\ln(t)$ permet donc d'obtenir, par régression linéaire, les valeurs respectives des coefficients k et n (Figure 52 et Tableau 14). L'estimation de n permet d'appréhender le mécanisme du recuit, qui peut être gouverné par la nucléation (croissance isotrope à partir d'un germe) ou par épitaxie (croissance selon un plan cristallographique).

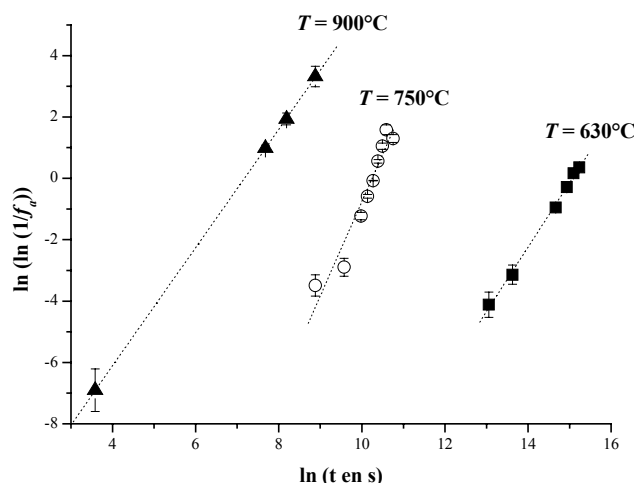


Figure 52. Représentations de $\ln(\ln(1/f_0))$ en fonction de $\ln(t)$ pour $T = 630^\circ\text{C}$, $T = 750^\circ\text{C}$ et $T = 900^\circ\text{C}$. : détermination de n et de k . (formalisme de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov).

Tableau 14. Coefficients n et k du formalisme de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov déterminés aux trois températures de recuit ($T = 630^\circ\text{C}$, 750°C et 900°C).

$T (^\circ\text{C})$	630	750	900
n	$2,1 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,1$
$k (\text{s}^{-1})$	$(2,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$(3,5 \pm 1,6) \cdot 10^{-5}$	$(7,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$

Les valeurs de n obtenues sont comprises entre 2 et 3, ce qui correspond à un mécanisme de recuit par nucléation [17]. Il s'agit donc d'un recuit isotrope ne privilégiant aucune orientation cristalline. Cette conclusion est compatible avec le fait que tous les pics du diagramme de DRX voient leur intensité augmenter de la même manière (Figure 53), témoignant ainsi d'une cinétique de recuit similaire pour tous les plans cristallographiques.

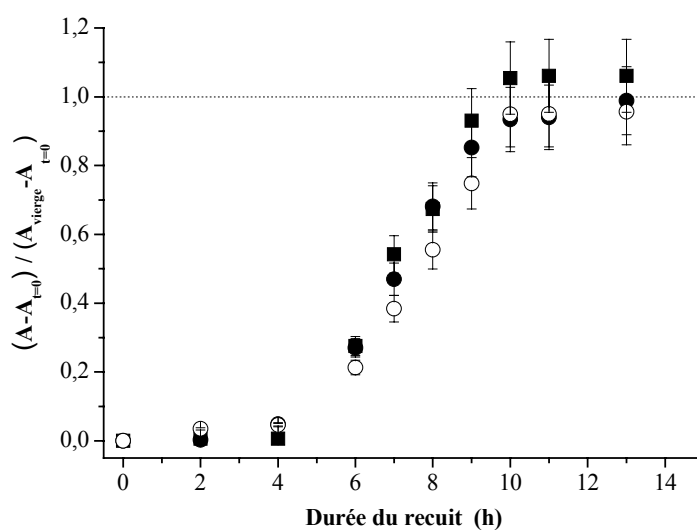


Figure 53. Evolution de l'aire nette de différents pics DRX du β -PDT (\bullet : (020), \circ : (231), \blacksquare : (130)) lors du recuit isotherme à 750°C d'un échantillon totalement amorphe.

Par ailleurs, des affinements de paramètres ont permis de suivre les évolutions des paramètres et du volume de maille (Figure 54). Nous observons des augmentations relatives de 1% des paramètres a , b et c et de l'ordre de 3% du volume lors des recuits thermiques. Ces valeurs sont cohérentes avec les diminutions observées sous irradiation (paragraphe III.2.1.1). Au terme du recuit, les valeurs des paramètres et du volume de maille correspondent à celles reportées dans la littérature pour le β -PDT non irradié. Les cinétiques identiques d'évolution des trois paramètres a , b et c confirment l'isotropie du recuit. Les modifications des paramètres de maille (diminution sous irradiation puis augmentation lors du recuit) peuvent également expliquer l'existence des microfractures observées par MEB sur la Figure 49. En effet, le matériau subit des contraintes mécaniques internes dues à l'effondrement de la maille cristalline conduisant à la fragilité observée.

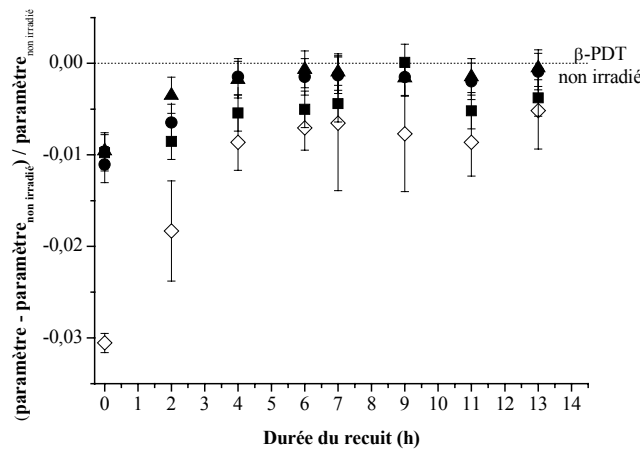


Figure 54. Evolution relative des paramètres de maille (● : a , ▲ : b , ■ : c) et du volume de maille (◇) lors du recuit isotherme à 750°C d'un échantillon de β -PDT précédemment totalement amorphisé.

Les constantes cinétiques déterminées par le formalisme de JMAK dépendent de la température selon une loi d'Arrhénius :

$$(31) \quad k = F_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

avec E_a : énergie d'activation du processus de recuit ;
 F_0 : fréquence de saut.

Les valeurs de F_0 et E_a sont obtenues par régression linéaire de $\ln(k)$ en fonction de l'inverse de la température (Figure 55). L'énergie d'activation s'établit à $2,8 \pm 0,1$ eV, tandis que la fréquence de saut est voisine de $5,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. L'énergie d'activation de recristallisation par recuit thermique pour la monazite est estimée à 2,7-2,8 eV [19], soulignant ainsi la

similitude des comportements des matrices contenant des groupements phosphate par rapport au recuit thermique.

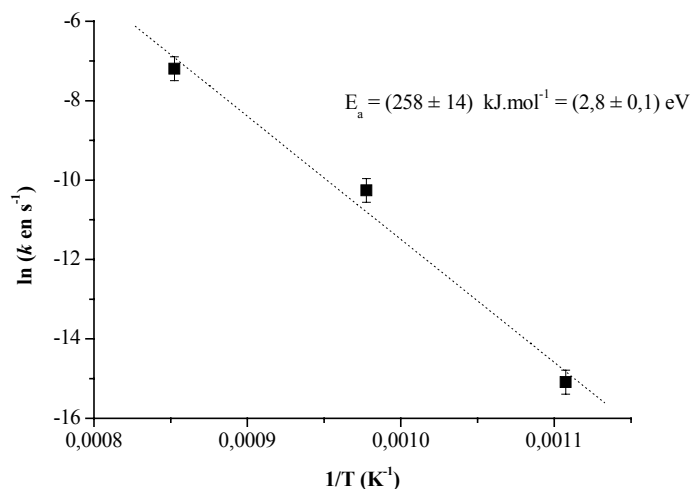


Figure 55. Variation du logarithme népérien de la constante cinétique de recuit thermique en fonction de l'inverse de la température.

Nous avons également estimé l'énergie d'activation du recuit du sous-réseau phosphate mis en évidence par les analyses RPE au cours des recuits isochrones (Figure 48). Les constantes cinétiques k_{apparent} à chaque température ont été estimées à partir de la décroissance des signaux de RPE en supposant un mécanisme de recuit d'ordre primaire. La régression linéaire de $\ln k_{\text{apparent}}$ en fonction de l'inverse de la température, représentée par la Figure 56, conduit à une énergie d'activation de 0,1 eV.

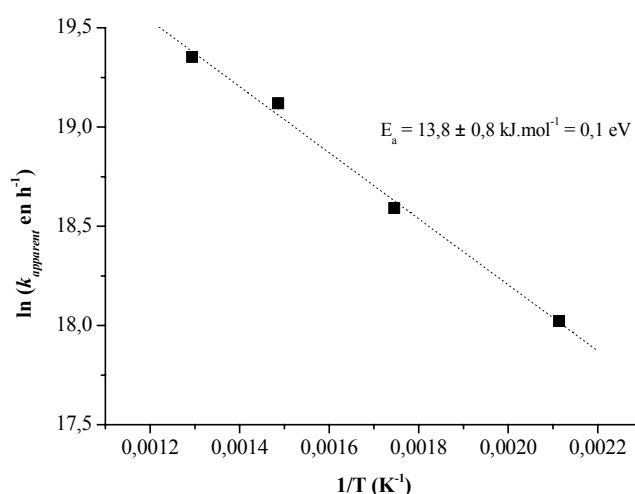


Figure 56. Variation de $\ln(k_{\text{apparent}})$ du recuit des défauts paramagnétiques phosphate en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs d'énergie d'activation de recuit déterminées par DRX (relative au recuit de la structure cristalline) et par RPE (relative au recuit des défauts ponctuels paramagnétiques) confirment l'existence de différents stades de recuit mis en évidence lors de l'étude isochrone. L'énergie d'activation de recuit du sous-réseau phosphate est beaucoup plus faible que celle du recuit de la structure cristalline, car cette étape n'implique que des transferts d'électron. La disparition des défauts paramagnétiques intervient donc avant le recuit par nucléation de la structure cristalline, nécessitant le déplacement d'atomes ou de groupements d'atomes.

Le recuit thermique d'échantillons préalablement totalement amorphisés par irradiation, conduit au β -PDT cristallisé dont les paramètres de maille sont identiques à ceux obtenus avant irradiation. Le processus d'altération sous irradiation apparaît donc réversible grâce à ce recuit thermique. Il intervient en plusieurs étapes. La première, mise en évidence par des analyses RPE, correspond à des transferts d'électrons conduisant au recuit des défauts paramagnétiques du réseau phosphate. La seconde, observable par DRX, concerne le recuit de la structure cristalline elle-même. Elle implique un processus de croissance de la phase cristallisée par nucléation. Le recuit est donc isotrope. Cette observation renforce l'hypothèse d'une altération à plusieurs niveaux, dont un intervient à l'échelle du réseau cristallin, et un autre à l'échelle du sous réseau phosphaté. L'énergie d'activation de ce processus est comparable à celles relevées pour les autres matrices phosphatées telles que la monazite.

III.5. Utilisation du β -PDT en tant que matrice de stockage

Afin d'exploiter les résultats expérimentaux obtenus pour discuter de la résistance du β -PDT vis-à-vis de l'auto-irradiation, il est nécessaire de convertir les énergies et les fluences en doses et en durées de stockage équivalentes (Tableau 15). En effet, les énergies et les fluences utilisées au cours de ce travail ne sont pas directement comparables à celles intervenant dans le cadre du stockage, car les ordres de grandeurs considérés sont très différents de ceux intervenant en situation de stockage.

Les doses équivalentes reçues par le β -PDT lors de ces expériences sont très importantes. A titre de comparaison, le nombre de désintégrations α par gramme de β -PDT dopé à 10% en masse avec l'isotope ^{239}Pu est d'environ $2,4 \cdot 10^{20}$ sur 100 000 ans, ce qui correspond à une dose intégrée reçue sur cette période d'environ 0,2 MGy.

Tableau 15. Estimation des doses équivalentes correspondant aux expériences d'irradiation.

Ion	Energie ⁽¹⁾ (MeV)	(dE/dx) (MeV. μm^{-1})		Fluence considérée (cm^{-2})	Dose équivalente (MGy) ⁽²⁾
		électr.	nucl.		
Xe	450	21,4	négligeable	10^{13}	68
Kr	840	10,4	négligeable	10^{13}	33
S	390	2,5	négligeable	$5 \cdot 10^{13}$	40
I	95	15,4	négligeable	10^{13}	49
He	1,6	0,4	négligeable	$2 \cdot 10^{16}$	$2,6 \cdot 10^3$
Au	4	2,7	2,8	10^{14}	182

⁽¹⁾ L'énergie indiquée est l'énergie effective reçue par les échantillons (en tenant compte de la perte d'énergie au sein de la couche d'aluminium) et prise en compte dans les calculs de dose.

⁽²⁾ Les valeurs indiquées sont des estimations de la dose reçue par le β -PDT dans le volume irradié correspondant à la zone analysée par DRX. Les fractions amorphes calculées sont relatives à ce domaine de la phase irradiée. Les parcours étant supérieurs à cette épaisseur, les valeurs de dE/dx peuvent être considérés comme constantes (puisque la zone d'intérêt se situe loin du pic de Bragg). Le calcul de la dose équivalente D_{eq} est le suivant :

$$(32) \quad D_{eq} = \frac{(dE/dx)_{total} \times \Phi \times 10^4 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{\rho}$$

avec Φ : fluence considérée (cm^{-2}) ;

ρ : masse volumique expérimentale du β -PDT (égale à $5 \cdot 10^{-3} \text{ kg.cm}^{-3}$) ;

Les facteurs numériques permettent de convertir les (dE/dx) en J.cm^{-1} .

Les résultats obtenus permettent de comparer les caractéristiques de résistance du β -PDT à l'irradiation avec celles d'autres matériaux (Tableau 16).

Tableau 16. Doses limites d'amorphisation D_l et conditions et énergie d'activation du recuit total pour différents matériaux.

Matériau	D_l	Recuit thermique	
		Conditions	E_a (eV)
β -PDT	0,2 dpa ; $(5-10) \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$	700°C, 10 h	2,8
Monazite	0,4 dpa ; $7 \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$ [19]	300°C, 20 h [19]	2,7-2,8 [19]
Britholite	0,2-0,45 dpa ; $(1-2,1) \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$ [19]	310°C, 24 h [19]	3,1 [19]
Apatite	---	1000°C, 12 h [19]	1,7-2 [19]
Zirconolite	$(3-9) \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$ [19]	1100°C, 12 h [19]	5,8 [19]
Zircon ($ZrSiO_4$)	0,5 dpa [20] ; $8 \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$ [21]	1187°C, 1 h [22]	5,3 [22]

Les doses critiques d'amorphisation des quatre matrices envisagées pour le conditionnement des actinides mineurs sont similaires (entre 10^{18} et $10^{19} \alpha \cdot g^{-1}$, soit l'équivalent de 138 à 1400 ans d'accumulation pour une céramique dopée avec du ^{239}Pu à hauteur de 10% en masse). Si l'on exclut les phénomènes de recuit, le β -PDT, tout comme les autres matrices à l'étude, est donc résistant sur une courte échelle de temps. Cette constatation n'est guère surprenante. Selon Weber *et al.* [23], la sensibilité à l'amorphisation peut être expliquée par les contraintes structurales. Un matériau tel que MgO, contenant des octaèdres ayant un côté en commun est difficile à amorphiser y compris à 20 K. A l'inverse, les structures présentant des tétraèdres liés par un sommet tels que les groupements phosphate ou silicate s'amorphisent plus facilement. Par ailleurs, un matériau est d'autant plus sensible à l'irradiation qu'il présente une structure complexe du fait de la faible probabilité de repositionnement des atomes dans leurs positions initiales ce qui est le cas du β -PDT.

Par ailleurs, les énergies d'activation du recuit thermique sont plus faibles pour les matrices phosphatées que pour les matrices à base d'ions titanates, comme la zirconolite. La présence de groupements phosphate facilite donc le recuit comme l'avait souligné S. Soulet lors d'études relatives au recuit thermique au sein de matériaux de structure apatitique en considérant des rapports molaires SiO_4/PO_4 variables [24].

L'irradiation du β -PDT sous faisceaux d'ions à température ambiante induit des modifications structurales importantes, pouvant conduire à l'amorphisation totale du matériau si le dépôt d'énergie est suffisant et si la fluence critique est atteinte. La dose critique d'amorphisation par interaction nucléaire est estimée à 0,2 dpa. La morphologie du matériau s'en trouve grandement modifiée. En effet, en plus d'une disparition des joints de grains, cette amorphisation s'accompagne d'une diminution du volume de maille d'environ 3% très probablement liée à une réorganisation des groupements phosphatés. Les effets de l'irradiation ne sont pas sensibles à la composition d'origine du β -PDT ou des solutions solides de β -PDTU associées, ce qui confirme la possibilité d'utiliser les solutions solides irradiées de β -PDTU lors des tests de lixiviation. L'amorphisation n'affecte pas la composition chimique du β -PDT, le rapport molaire caractéristique (Th+U)/P demeurant égal à 2/3. La RPE a permis de montrer la présence de défauts ponctuels dans le sous-réseau phosphate. Mais ces derniers sont présents en faible quantité puisque les vibrations des liaisons des groupements phosphate et diphosphate sont observés par spectrométrie μ -Raman dans le cas d'échantillons complètement amorphisés. Sans phénomènes de recuit et en l'absence de phénomènes cinétiques liés au flux d'irradiation, le β -PDT s'amorphiserait donc en environ 1400 ans, s'il contenait 10% en masse de ^{239}Pu .

Cependant, le β -PDT présente une capacité de recristallisation par recuit thermique, laquelle conduit à des paramètres de maille identiques à ceux du β -PDT relevés avant irradiation. Ce recuit intervient en deux étapes. La première, mise en évidence par des analyses RPE, correspond à des transferts d'électrons conduisant au recuit des défauts paramagnétiques du réseau phosphate. La seconde, observable par DRX, concerne le recuit de la structure cristalline. Elle implique un processus de croissance de la phase cristalline par nucléation selon un recuit isotrope. L'énergie d'activation de ce processus est comparable à celles obtenues pour les autres matrices phosphatées comme la monazite. Il apparaît donc que le processus d'altération sous irradiation est réversible d'un point de vue structural en raison de ce recuit thermique.

L'ensemble de ces résultats permet d'émettre l'hypothèse d'une altération sous irradiation et d'un recuit à plusieurs échelles. La première concerne le réseau cristallin à grande distance. Il est caractérisé par DRX, technique que nous avons utilisée pour déterminer la fraction amorphe. Cette technique cache cependant l'état du matériau à l'échelle de la liaison chimique, comme les groupements phosphate. A ce second niveau, il apparaît que le β -PDT n'est pas complètement endommagé aux échelles de fluence utilisées lors des expériences.

Références bibliographiques

- [1] H. Bernas, J. Chaumont, E. Cottureau, R. Meunier, A. Traverse, C. Clerc, O. Kaitasov, F. Lahu, D. Le Du, G. Moroy, M. Salomé, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. B*, 62, 416, 1992.
- [2] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, dans : « *The Stopping and range of ions in solids* », Ed. JF Ziegler, Vol.1, Pergamon Press, New York, 1985.
- [3] P. Scherrer, *Gött. Nachr.*, 2, 98, 1918.
- [4] Programme U-FIT, M. Evain, Institut des Matériaux de Nantes, Nantes, France, 1992.
- [5] S. Miro, D. Grebille, D. Chateigner, D. Pelloquin, J.P. Stoquert, J.J. Grob, J.M. Costantini, F. Studer, *Nucl. Instr. And Meth. B*, 227, 306, 2005.
- [6] C.E. Jesurum, V. Pulim, L.W. Hobbs, *Nucl. Instr. And Meth. B*, 141, 25, 1998.
- [7] E. Pichot, dans : « *Le Phosphate Diphosphate de Thorium, matrice pour le conditionnement des déchets radioactifs : immobilisation des actinides ; comportement sous irradiation* », Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO-T-99.02, 1999.
- [8] Programme DIFFRAC-AT V 3.1, *Socabim 1986, 1991* – Siemens 1991.
- [9] C. Sabatier, dans : « *Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour le conditionnement des actinides* », Thèse de l'université Paris-Sud, n°7246, 2003.
- [10] N. Khay, A. Ennaciri, *J. Alloys and Comp.*, 800, 324, 2001.
- [11] E. Pichot, N. Dacheux, J. Emery, J. Chaumont, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mat.*, 289, 219, 2001.
- [12] C. Meis, communication privée.
- [13] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/intro.html>
- [14] D.L. Griscom, E.J. Friebele, K.J. Long, J.W. Fleming, *J. Appl. Phys.*, 54, 3743, 1983.
- [15] G.R. Lumpkin, R.C. Ewing, *Phys. Chem. Minerals*, 16, 2, 1988.
- [16] J.W. Christian, dans : « *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* », 2nd edition, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [17] W.A. Johnson, P.A. Mehl, *Trans. AIME*, 135, 416, 1939.
- [18] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7, 1103, 1939.
- [19] P. Trocellier, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26(2), 113-130, 2001.
- [20] L. Thomé, F. Garrido, *Vacuum*, 63, 619, 2001.
- [21] S. Rios, E.K.H. Saltje, M. Zhang, R.C. Ewing, *J. Phys. Condens. Matter*, 12, 2401, 2000.
- [22] W.J. Weber, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1729, 1993.
- [23] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Robbs, C. Kinshita, H.J. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, *J. Mater. Res.*, vol. 13, 6, 1434, 1998.
- [24] S. Soulet, J. Carpena, J. Chaumont, O. Kaitasov, M.O. Ruaut, J.C. Krupa, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. B*, 184, 383, 2001.

IV. Influence de l'irradiation *ex situ* sur la durabilité chimique

L'éventualité d'un stockage de colis radioactifs en site géologique profond repose sur le concept multi-barrières. Constituée de la matrice de confinement du conteneur et du surconteneur, de la barrière ouvragée et du milieu géologique, cette succession de barrières est destinée à limiter la migration des radionucléides vers la biosphère. Il est alors nécessaire d'envisager toutes les possibilités d'évolution du site au cours des siècles, et notamment dans le cadre de scénarii accidentels qui viendraient compromettre la bonne rétention des radionucléides. Une infiltration d'eaux souterraines dans le site de stockage constitue l'une des éventualités. Il est donc indispensable de s'assurer de la bonne résistance du matériau de confinement à l'altération aqueuse, nécessaire dans le cas où les autres barrières n'assureraient plus leur rôle de confinement.

Des études antérieures, dont les principaux résultats seront brièvement rappelés dans ce manuscrit, ont démontré la forte résistance du β -PDT lors de sa mise en contact avec une solution aqueuse. Mais, en situation de stockage, la matrice sera soumise à l'auto-irradiation des actinides qu'elle renfermera. L'irradiation étant connue pour modifier profondément les propriétés physico-chimiques d'un matériau, il est légitime de s'interroger sur les conséquences de l'irradiation sur la résistance initiale du β -PDT à l'altération.

La démarche suivie dans cette partie consiste à étudier la durabilité chimique des échantillons de β -PDT et de β -PDTU préalablement irradiés à l'aide de faisceaux d'ions ou sous rayonnement γ : nous parlerons ici d'irradiation et de dissolution *ex-situ*. Cette partie a donc pour objectif d'étudier la cinétique et la thermodynamique de dissolution d'un matériau partiellement ou totalement amorphisé. Des tests de lixiviation, en modes statique et dynamique, ont été réalisés en faisant varier plusieurs paramètres dont la température, qui pourrait atteindre 120°C selon certaines estimations.

Les solutions solides de β -PDTU constituent un matériau de choix pour entreprendre cette étude. En effet, nous avons vu que la présence d'uranium au sein du solide ne modifiait pas le comportement du β -PDTU sous irradiation par rapport à celui du β -PDT. En outre, de nombreuses études ont montré la similitude des propriétés physico-chimiques de ces deux matériaux. L'emploi des solutions solides de β -PDTU pour simuler le comportement du β -PDT lors des tests de lixiviation est donc légitime. Or la présence d'uranium facilite considérablement l'étude du relâchement des ions dans le lixiviat. En milieu phosphate, le thorium précipite rapidement, rendant sa concentration très faible et non représentative de la

dissolution du solide. L'uranium, quant à lui, oxydé sous la forme d'ion uranyle, demeure en solution et constitue, à ce titre, un meilleur traceur de l'altération que le thorium.

Il faut noter que, comme dans le cas des expériences d'irradiation, l'ensemble des conditions de lixiviation retenues dans cette étude ne correspond pas aux conditions réelles du stockage en formation géologique profonde. Elles sont beaucoup plus agressives, notamment en termes de pH ou de débit de solution lixiviante. Toutefois le matériau étudié étant fortement résistant à l'altération aqueuse, nous avons choisi de travailler dans de telles conditions afin de pouvoir mettre en exergue les conséquences de l'altération dans un délai suffisamment court.

Des tests de dissolution *ex situ* complémentaires ont également été réalisés sur des échantillons préalablement irradiés sous rayonnement γ afin d'étudier l'influence de ce type d'irradiation sur la durabilité chimique du β -PDT.

IV.1. Cinétique de dissolution d'un matériau

IV.1.1. Etude bibliographique

De nombreux auteurs se sont intéressés à la dissolution des matériaux notamment dans le cadre d'études géochimiques sur l'érosion des roches. Plusieurs théories ont été proposées afin de modéliser le système chimique constitué par l'interface entre le solide et la solution : elles s'appuient majoritairement sur la théorie du complexe activé développée par Eyring [1]. Cette approche cinétique générale a été étendue au cas de la dissolution des minéraux.

Selon les auteurs, la théorie du complexe activé a été appliquée aux réactions de surface [2,3] ou à la chimie de coordination [4,5] ; ces deux approches se trouvent également combinées dans certains travaux [6,7]. D'autres auteurs ont développé une approche plus générale dans laquelle les paramètres influençant la dissolution sont considérés comme macroscopiques [8-11]. Ces quatre théories seront rapidement présentées dans les paragraphes suivants.

Quelle que soit l'approche retenue, les auteurs considèrent que la vitesse de dissolution du matériau est contrôlée par des réactions hétérogènes de surface intervenant à l'interface solide-solution. Le processus réactionnel se décompose en trois étapes :

- adsorption des espèces en solution sur les sites actifs de la surface du solide ;
- réactions entre les espèces adsorbées ;
- désorption des espèces produites et passage en solution.

Cette dernière étape est généralement considérée comme l'étape limitante du mécanisme de dissolution d'un point de vue cinétique.

IV.1.1.1. Application de la théorie du complexe activé aux réactions de surface

Cette approche, développée par P. Aagaard et *al.* lors de l'étude de l'hydrolyse des silicates [2,3], permet de décrire la cinétique de dissolution d'un minéral puis d'établir la loi générale de vitesse de la réaction de dissolution.

Le mécanisme de dissolution est considéré comme un ensemble de réactions élémentaires pour lesquelles la théorie de l'état de transition suppose la formation d'un complexe activé sur les sites actifs de la surface. Ce complexe activé présente une « configuration » correspondant à un état transitoire situé au sommet de la barrière de potentiel séparant les réactifs des produits dans chaque étape élémentaire. Ainsi, à partir de l'expression de la vitesse de chaque réaction élémentaire et en supposant que l'une d'entre elles (étape l) est l'étape limitante, P. Aagaard et *al.* ont exprimé la vitesse globale de dissolution avec la relation suivante :

$$(33) \quad \frac{d\xi}{dt} = k S \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,k}} \right) (1 - \exp(-A/\sigma RT))$$

avec ξ : avancement global de la réaction ;
 k : constante de vitesse de la réaction globale ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) ;
 S : surface du solide considéré (m^2) ;
 a_i : activité du réactif i intervenant dans la réaction globale ;
 $\nu_{i,k}$: coefficient stœchiométrique du réactif i intervenant dans la réaction de formation du complexe activé lors de l'étape limitante l ;
 σ : coefficient stœchiométrique moyen de la réaction globale, défini par la relation :

$$(34) \quad \sigma = \frac{A}{\sum_j A_j}$$

où A_j correspond à l'affinité chimique de l'étape élémentaire j ;
 A correspond à l'affinité chimique de la réaction globale définie par la relation :

$$(35) \quad A(T, \xi) = -\Delta_R G(T, \xi) = RT \ln (K(T)/Q(T, \xi))$$

où $K(T)$ est la constante d'équilibre et $Q(T, \xi)$ le quotient réactionnel associé à la réaction globale de dissolution.

A partir de l'équation (33), les auteurs ont distingué deux cas extrêmes selon que la réaction se déroule loin ou à proximité de l'équilibre [2]. Près de l'équilibre, c'est-à-dire pour une faible affinité chimique, l'expression de la vitesse de dissolution devient :

$$(36) \quad \frac{d\xi}{dt} = k S \left(\prod_i a_i^{-v_{i,k}} \right) (A/\sigma RT)$$

tandis que, loin de l'équilibre, elle peut s'écrire :

$$(37) \quad \frac{d\xi}{dt} = k S \left(\prod_i a_i^{-v_{i,k}} \right)$$

Cette théorie s'applique parfaitement aux réactions élémentaires. Néanmoins, le passage de la réaction élémentaire à la réaction globale peut s'avérer délicat pour de nombreux systèmes.

IV.1.1.2. Application de la théorie du complexe activé à la chimie de coordination

Cette approche proposée par W. Stumm et *al.* [4,5], s'appuie sur la chimie de coordination à l'interface solide-liquide. Elle permet d'étudier l'influence de la coordination de surface sur la dissolution et la précipitation des phases minérales Al_2O_3 ou BeO . La propension d'un solide à se dissoudre est liée à la nature des espèces présentes à la surface. La réaction de dissolution est induite par la coordination de ces espèces avec les ions H^+ , OH^- , et les ligands présents dans le milieu susceptibles de polariser, facilitant ainsi la rupture des liaisons au sein du matériau. La vitesse de dissolution V_d est donc proportionnelle à la concentration des espèces présentes en surface et pouvant être considérées comme des précurseurs des complexes activés. Elle a pour expression :

$$(38) \quad V_d = k \times C_j$$

où k est la constante de vitesse ($mol.m^{-2}.s^{-1}$),
 C_j la concentration du précurseur j du complexe activé ($mol.m^{-2}$).

Dans le cas de la dissolution du solide dans un milieu acide simple, ce qui sera le cas de notre étude, si la réaction fait intervenir un unique mécanisme impliquant α étapes de protonation pour former le complexe activé, la vitesse de dissolution peut s'écrire :

$$(39) \quad V_d = k_H \left(C_H^S \right)^\alpha$$

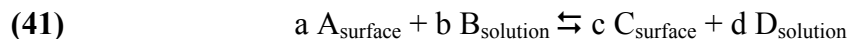
où k_H est la constante de vitesse en présence de protons ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ;
 C_H^S est la concentration de protons à la surface du solide (mol.m^{-2}) ;
 α est généralement un nombre entier correspondant à la charge du cation central.
 Mais si le processus de dissolution fait intervenir plus d'une réaction élémentaire, α n'est pas entier.

Les mêmes équations sont obtenues pour les réactions faisant intervenir des ions OH^- et des ligands. L'expression générale de la vitesse de dissolution peut donc s'écrire :

$$(40) \quad V_d = k_H \left(C_H^S \right)^\alpha + k_{OH} \left(C_{OH}^S \right)^\beta + k_L \left(C_L^S \right)^\gamma$$

IV.1.1.3. Combinaison des deux approches précédentes

Les deux approches décrites précédemment ont été utilisées dans celle développée par L. Chou et *al.* [6,7]. La réaction de dissolution est considérée comme une succession d'étapes élémentaires. Le complexe activé de la réaction limitante résulte de l'activation d'un complexe de surface qui forme une solution solide continue avec la matrice. La réaction entre les espèces de surface et les espèces en solution peut être décrite par l'équilibre suivant :



La constante associée à cet équilibre s'écrit :

$$(42) \quad K = \left(\frac{N_C^c}{N_A^a} \right)^n \times \frac{a_D^d}{a_B^b}$$

où a_B et a_D sont les activités des espèces présentes en solution ;
 N_A et N_C sont les fractions molaires des espèces de surface ;
 n est l'exposant lié à l'excès d'enthalpie ω résultant du mélange des espèces de surface avec le minéral et défini par $n = 1 - \omega/2RT$.

Par ailleurs, la vitesse de dissolution peut s'exprimer en fonction de la concentration de complexe activé :

$$(43) \quad V_d = k \times C^*$$

où k est la constante de vitesse ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et C^* représente la concentration du complexe activé à la surface du solide (mol.m^{-2}).

En considérant des coefficients stœchiométriques $a = c = 1$ et en supposant que la fraction massique N_C est très faible devant 1, la vitesse de dissolution devient :

$$(44) \quad V_d = k' \times S \times K^{1/n} \times \frac{a_B^{b/n}}{a_D^{d/n}}$$

où S représente le nombre de sites actifs par unité de surface.

Cette théorie s'appuie sur l'hypothèse d'une solution solide formée entre le solide et le complexe de surface dont l'interprétation en termes d'excès d'enthalpie peut s'avérer problématique.

IV.1.1.4. Approche expérimentale macroscopique

A.C. Lasaga et al. [8-10] ont proposé une forme générale de l'expression de la vitesse de dissolution d'un minéral, V_d , en tenant compte uniquement des paramètres macroscopiques obtenus d'après des résultats expérimentaux :

$$(45) \quad V_d = k_0 \times S \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \times a_{H^+}^{n_{H^+}} \times g(I) \times \prod_i a_i^{n_i} \times f(\Delta_R G)$$

avec : k_0 : constante de vitesse ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ;

S : surface réelle du solide (m^2) ;

E_a : énergie d'activation apparente de la réaction globale ;

a_i : activité de l'espèce i en solution ;

n_i : ordre partiel de la réaction globale par rapport à l'espèce i ;

$g(I)$: dépendance de la vitesse de dissolution à la force ionique du milieu ;

$f(\Delta_R G)$: dépendance de la vitesse de dissolution avec la valeur de la variation d'enthalpie libre de la réaction de dissolution, c'est à dire avec la déviation par rapport à l'équilibre.

On peut remarquer que cette équation ne fait pas intervenir de concentration de complexe activé ce qui la rend expérimentalement plus accessible. Cette approche est celle utilisée dans le cadre de ce travail lors de l'interprétation des résultats des tests de lixiviation.

IV.1.2. Expression de la vitesse de dissolution dans le cas d'un matériau peu soluble

Afin de comparer les performances des divers matériaux étudiés, les pertes de masse et les vitesses de dissolution déterminées d'après les concentrations des différents éléments dans le lixiviat sont normalisées par rapport à la surface du matériau et à la fraction massique de l'élément au sein du solide. La perte de masse normalisée, $N_L(i)$ (g.m^{-2}), traduit le passage en solution, à un instant donné, de l'élément i . Elle est définie par :

$$(46) \quad N_L(i) = \frac{m_i}{x_i \times S}$$

où S est la surface initiale de l'échantillon (m^2) ;
 x_i , la fraction massique de l'élément i dans le solide initial ;
 m_i représente la quantité totale de i mesurée en solution (g) qui peut s'écrire :

$$(47) \quad m_i = C_i \times V \times M_i$$

où C_i est la concentration en espèce i ;
 M_i est la masse molaire de l'espèce i .

La vitesse de dissolution (ou de lixiviation) normalisée du matériau, aussi appelée taux de lixiviation normalisé et notée $R_L(i)$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), correspond à la dérivée de la perte de masse normalisée par rapport au temps, dans l'hypothèse où, ni la surface spécifique S du solide ni la fraction massique x_i ne sont modifiées lors de la dissolution du matériau :

$$(48) \quad R_L(i) = \frac{d N_L(i)}{d t} = \frac{1}{x_i \times S} \times \frac{d m_i}{d t}$$

Une dissolution est qualifiée de *stœchiométrique* si tous les éléments i présents sont relâchés à la même vitesse. Elle sera à l'inverse dite *sélective* vis-à-vis d'un élément s'il quitte le solide plus rapidement que les autres. Par ailleurs, la dissolution est appelée *congruente* lorsque les rapports molaires entre les différents éléments constitutifs du matériau sont identiques à ceux présents dans la solution et *incongruente* dans le cas contraire. Dans ce

dernier cas, un ou plusieurs élément(s) précipite(nt) au sein de phase(s) néoformée(s) en aval de la réaction initiale de dissolution.

En théorie, la perte de masse normalisée doit évoluer de manière linéaire dès le début de la dissolution. Dans la pratique, il apparaît que le taux de lixiviation initial est systématiquement plus élevé. Cette observation peut être liée à l'existence de phases minoritaires à la surface du solide, plus solubles que l'échantillon étudié, conduisant à une altération initiale plus rapide. Ce problème est en général éliminé (ou minimisé) par une étape préalable de lavage du solide.

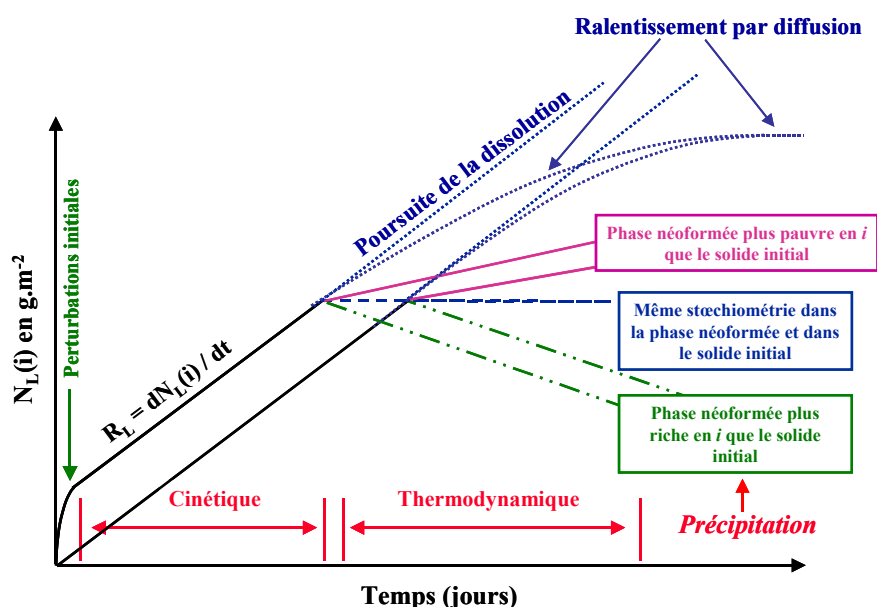


Figure 57. Evolution de la perte de masse normalisée d'un élément dans un matériau peu soluble non lavé (a) et lavé (b) [12].

Par ailleurs, une phase néoformée qui précipite à la surface du solide lorsque la saturation du lixiviat est atteinte ralentit le passage en solution des éléments constitutifs du solide. L'établissement d'un régime diffusif conduit à la diminution du taux de lixiviation normalisé. Une courbe de lixiviation peut donc prendre des allures différentes présentées par la Figure 57 selon le matériau étudié et les conditions opératoires.

IV.1.3. Paramètres cinétiques influençant la dissolution d'un matériau

IV.1.3.1. Influence de la température

La loi d'Arrhénius constitue une approche simple et suffisante permettant de traduire l'influence de la température sur la cinétique de dissolution. La vitesse de dissolution normalisée, R_L , s'écrit alors :

$$(49) \quad R_L = k \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

où k correspond à la constante de vitesse apparente normalisée de la réaction de dissolution, indépendante de la température ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) ;
 E_a est l'énergie d'activation apparente (J.mol^{-1}) de la réaction de dissolution.

La notion d'énergie d'activation apparente est utilisée afin de la différencier de l'énergie d'activation classique d'une réaction élémentaire [10]. Cette terminologie traduit la complexité de la relation entre la constante de vitesse et la température.

Des théories détaillées montrent que l'énergie d'activation apparente et la constante cinétique peuvent être dépendantes du temps. Cependant, des régressions linéaires satisfaisantes sont obtenues en reportant la variation de $\ln(R_L)$ en fonction de $1/T$. Selon l'équation (49), la pente de la droite permet d'accéder à l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution.

IV.1.3.2. Influence du pH

De nombreux auteurs ont étudié l'influence du pH sur la vitesse de dissolution d'un matériau [2,7,13-15]. Dans la plupart des cas, la vitesse de dissolution augmente avec l'acidité du milieu, proportionnellement à l'activité des ions hydronium affectés d'un ordre partiel caractéristique du matériau. Le taux de lixiviation normalisé en milieu acide, noté R_H , s'écrit donc :

$$(50) \quad R_H = k' \times (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^n \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

où k' est la constante apparente de vitesse normalisée de la réaction à $\text{pH} = 0$;
 $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ représente l'activité de H_3O^+ ;
 n est l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à H_3O^+ .

En se plaçant à température constante et en faisant intervenir la concentration en ions hydronium au sein de la solution, l'équation précédente conduit à l'expression :

$$(51) \quad R_H = k_{T'} \times (\gamma_{H_3O^+} [H_3O^+])^n = k_{T'} \times [H_3O^+]^n$$

où $k_{T'}$ est la constante apparente de vitesse de la réaction à $pH = 0$, indépendante du pH mais dépendante de la température ;
 $\gamma_{H_3O^+}$, le coefficient d'activité de H_3O^+ ;
 $k_{T,I'}$, définie par $k_{T,I'} = k_{T'} \times (\gamma_{H_3O^+})^n$, correspond à la constante apparente de vitesse de la réaction de dissolution à $pH = 0$, indépendante du pH mais dépendante de la température et de la force ionique du milieu.

Les valeurs de n et de $k_{T,I'}$ sont déterminées expérimentalement à partir de la variation de la vitesse de dissolution avec l'acidité du lixiviat. Pour la plupart des matériaux, la valeur de l'ordre partiel n est généralement comprise entre 0 et 1 [13]. Elle est liée à la concentration en complexe activé formé à la surface du solide lors du processus de dissolution.

IV.1.4. Protocole expérimental des tests de lixiviation

Lors de la lixiviation de β -PDT, le thorium précipite rapidement en présence d'ions phosphate pour former le PHPTH ($K_{S,0}^\circ \approx 10^{-66}$) à la surface des échantillons frittés [16]. Corrélativement, la concentration en thorium à l'équilibre demeure très faible et inférieure à la limite de détection pour la plupart des techniques d'analyses employées. Cet élément, constitutif du solide, ne peut donc être considéré comme un bon traceur de l'altération. Pour cette raison, les tests de lixiviation ont été menés sur des échantillons frittés de solutions solides de β -PDTU. L'uranium, s'oxydant sous forme d'ions uranyle UO_2^{2+} , est nettement moins prompt à précipiter. Sa concentration en solution demeure mesurable par les techniques utilisées, permettant ainsi d'évaluer la durabilité chimique du matériau.

Par ailleurs, la présence d'uranium au sein du matériau permet d'utiliser une technique de mesure supplémentaire : la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (ou SLRT). Cette technique s'appuie sur les propriétés de fluorescence de l'ion uranyle en milieu phosphate sous l'effet d'une excitation laser. Très sensible, cette technique permet de déterminer des concentrations en uranium parfois voisines de quelques ppb.

Afin d'étudier les effets d'irradiation sur la dissolution du β -PDT, il est indispensable de réaliser des études de lixiviation sur des pastilles non irradiées lesquelles serviront de référence par la suite.

Les échantillons frittés sont préalablement lavés quelques jours à température ambiante dans HNO_3 10^{-1}M afin d'éliminer toute imperfection de surface qui nuirait à la reproductibilité de l'expérience. Ces échantillons sont ensuite mis en contact avec 10 mL de la solution lixivante considérée dans un pot en téflon ou en polyéthylène haute densité (HDPE) pour limiter l'adsorption de l'uranium sur les parois du récipient.

La durabilité chimique des échantillons frittés a été évaluée par deux types de tests de lixiviation appelés mode « statique » et mode « dynamique », lesquels se distinguent par le taux de renouvellement du lixiviat. Pour les expériences effectuées en mode « statique », des aliquotes de 100 μL de surnageant sont prélevées à échéance régulière pour effectuer les analyses par ICP-MS (Induce Coupled Plasma Mass Spectroscopy) et SLRT puis immédiatement renouvelées. Dans ces conditions, le lixiviat n'est donc quasiment pas modifié, ce qui permet de mettre en évidence les éventuels phénomènes de saturation au sein du lixiviat. En revanche, les lixiviations en mode « dynamique » consistent en un renouvellement continu du lixiviat : le débit est fixé de manière à assurer le renouvellement complet du lixiviat en environ 24 heures (ce qui correspond à un débit compris entre 25 et 40 $\text{mL}\cdot\text{jour}^{-1}$). Dans ces conditions, la perte de masse normalisée atteint un palier en une vingtaine de jours ce qui permet de déterminer le taux de lixiviation normalisé dans un délai accessible expérimentalement.

Dans les deux cas, l'aliquote est ensuite diluée avec 500 μL de HNO_3 10^{-1}M puis centrifugée. Les concentrations d'uranium et de thorium relâchés dans le lixiviat sont ensuite déterminées par ICP-MS (Th, U) ou par SLRT (U), ce qui permet de calculer les pertes de masse $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{Th})$ et d'obtenir l'évolution du relâchement en uranium et en thorium lors de la dissolution.

Sauf mention contraire, les taux de lixiviation normalisés ont tous été calculés par régression linéaire à partir de la perte de masse normalisée en uranium en l'absence de phénomènes de saturation donc de diffusion de l'uranium à travers le gel de phosphate de thorium formé à la surface du solide.

IV.1.5. Etudes référencées dans la littérature concernant l'influence de l'irradiation sur la dissolution des céramiques

L'amorphisation partielle ou totale d'un matériau modifie en général sa durabilité chimique. Beaucoup de liaisons étant rompues, la plupart des atomes occupent des positions métastables qui favorisent la lixiviation. La révélation par attaque chimique des traces de fission de l'uranium dans l'apatite illustre bien ce phénomène [17]. En effet, les traces de fission étant des zones amorphes, elles sont attaquées préférentiellement par des solutions acides. On peut donc en conclure qu'un échantillon cristallin présente une durabilité chimique

généralement plus importante que le matériau amorphe. Les verres nucléaires soumis à des irradiations α présentent une vitesse de dissolution légèrement plus élevée que les verres non irradiés [18]. Dans le cas des matériaux céramiques, la durabilité chimique est nettement affectée par l'irradiation. Le taux de lixiviation normalisé est augmenté de un voire deux ordres de grandeur.

Peu d'études quantitatives ont été réalisées sur les conséquences provenant d'une irradiation préalable sur la dissolution d'un matériau. Les rares résultats reportés dans la littérature mettent en évidence une influence de l'irradiation sous faisceaux d'ions sur la cinétique de dissolution post-irradiation. Il est cependant difficile d'obtenir des résultats comparables tant le nombre de configurations expérimentales mises en œuvre lors des tests de lixiviation est important [19].

En ce qui concerne les matériaux de type céramique, les résultats relevés dans la littérature sont résumés dans le Tableau 17. Ils montrent une forte influence de l'amorphisation sur la cinétique de dissolution des matrices avec au moins un voire deux ordres de grandeur entre le taux de lixiviation normalisé de la phase cristalline et celui de la phase amorphe associée.

Tableau 17. Comparaison des taux de lixiviation normalisés (exprimés en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) de la phase cristalline et de la phase amorphe ($T = 90^\circ\text{C}$, H_2O).

Matériau	Taux de lixiviation normalisé R_L ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)		$\rho = \frac{R_L^{\text{amorphe}}}{R_L^{\text{cristal}}}$	Référence
	Phase cristalline	Phase amorphe		
Monazite	1.10^{-3}	1.10^{-2}	10	[20]
Apatite	$3,5.10^{-3}$	$4,2.10^{-1}$	120	[19]
Zircon	5.10^{-5}	8.10^{-3}	160	[21]
Zirconolite	2.10^{-3}	3.10^{-2}	15	[19]
Pyrochlore	9.10^{-3}	$4,5.10^{-1}$	50	[19]

IV.2. Etude de la durabilité chimique du β -PDT non irradié

IV.2.1. Résultats d'études antérieures sur la cinétique de dissolution du β -PDT

IV.2.1.1. Congruence de la dissolution

Les expériences de dissolution ont révélé deux comportements différents des cations métalliques en solution. Comme cela a déjà été mentionné, on parle de dissolution congruente

lorsque les éléments constitutifs du solide présentent des pertes de masse normalisées identiques. Dans le cas de notre étude, la dissolution du solide pourra alors être appréhendée indifféremment par l'un ou l'autre des deux cations métalliques. Si inversement les pertes de masse normalisées de ces éléments diffèrent, la dissolution est qualifiée d'incongruente. Ce phénomène est observé lorsque le processus de dissolution s'accompagne de l'apparition d'une phase néoformée. Il n'existe alors plus de relation simple entre les valeurs de $R_L(i)$ déterminées pour chaque élément. Dans le cas des solutions solides de β -PDTU, la phase néoformée, identifiée au cours d'études antérieures comme étant le PHPTH ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [12], est considérablement appauvrie en uranium qui, dans un premier temps du moins, reste en solution. Le caractère congruent ou incongruent de la dissolution peut donc être mis en évidence par la valeur du rapport de vitesse $r = R_L(\text{U})/R_L(\text{Th})$.

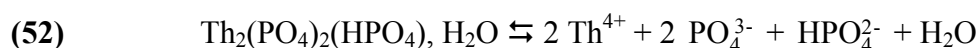
Les études antérieures réalisées sur la lixiviation du β -PDT et des solutions solides de β -PDTU associées ont montré que la nature de la dissolution était fortement dépendante du pH, comme en témoignent les résultats présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18. Taux de lixiviation normalisés $R_L(\text{U})$ et $R_L(\text{Th})$ déterminés lors de la dissolution de β -PDTU ($1 \leq x \leq 2$) pour $\text{pH} > 1$ [12].

Milieu	pH	T (°C)	Mode	$R_L(i) \text{ (g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$		$r = R_L(\text{U})/R_L(\text{Th})$
				U	Th	
H_2SO_4	3	25	Statique	$(4,9 \pm 0,2).10^{-6}$	$< 3,1.10^{-8} *$	> 160
HNO_3	2	50	Statique	$(3,7 \pm 0,2).10^{-5}$	$< 3,3.10^{-8} *$	> 1000
HNO_3	3	50	Statique	$(2,1 \pm 0,1).10^{-5}$	$< 1,4.10^{-7} *$	> 150
HNO_3	4	50	Statique	$(6,8 \pm 0,3).10^{-6}$	$< 2,3.10^{-7} *$	> 30
HCl	3	90	Dynamique	$(3,3 \pm 0,1).10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,2).10^{-6}$	16

* Saturation du lixiviat atteinte très rapidement.

Pour des valeurs de r supérieures à l'unité, le taux de lixiviation normalisé du thorium $R_L(\text{Th})$ est largement inférieur à celui de l'uranium $R_L(\text{U})$. La précipitation du thorium sous forme de phase néoformée phosphatée intervient de manière quasi immédiate pour des températures comprises entre 25°C et 90°C, traduisant une dissolution incongruente. Ce phénomène s'explique par l'influence du pH sur la spéciation des espèces phosphatées relâchées dans le lixiviat lors de la dissolution de la matrice : une augmentation du pH fait croître la proportion d'ions phosphate libres PO_4^{3-} et hydrogénophosphate HPO_4^{2-} . Ces espèces interviennent dans l'équilibre observé lors de la saturation du lixiviat (précipitation de PHPTH) :



Une augmentation de leur concentration permet donc d'atteindre plus rapidement les conditions de saturation associées au produit de solubilité $K_{s,0}^{\circ} = 10^{-66,4}$ à 25°C [12].

Dans une moindre mesure, la température influe également sur la nature de la dissolution pour des raisons cinétiques. La précipitation d'une phase néoformée observée lors d'une dissolution incongruente intervient d'autant plus rapidement que la température est élevée en accord avec un processus thermiquement activé : l'augmentation de la température conduit à celle de la vitesse de dissolution et accroît les phénomènes de saturation au sein du lixiviat, aboutissant dans ce cas également à la précipitation du PHPTH. Le phénomène a été observé pour des températures inférieures ou égales à 160°C.

La précipitation du thorium à la surface du solide ralentit de manière significative le transfert des radionucléides du solide vers le lixiviat. Le relâchement des éléments intervient par diffusion à travers la couche formée à la surface de l'échantillon, conduisant à une vitesse de dissolution plus faible.

IV.2.1.2. Influence du pH sur la vitesse de dissolution normalisée

Les études menées antérieurement sur le β -PDT ont permis d'évaluer l'influence du pH sur son taux de lixiviation normalisé. Pour des températures comprises entre 20 et 120°C et pour une gamme de pH allant de 1 à 4, l'ordre partiel n de la réaction relatif à la concentration en protons est voisin de 0,4, qu'il s'agisse d'échantillons de β -PDTU fritté [12] ou de β -PDT pulvérulent [22]. Ces résultats concordent également avec ceux obtenus lors de tests de dissolution entrepris sur des échantillons de β -PDT dopé avec des actinides trivalents : ^{244}Cm ($n = 0,35 \pm 0,04$) ou ^{241}Am ($n = 0,31 \pm 0,01$) [22,23].

Tableau 19. Vitesse de dissolution normalisée du β -PDT pulvérulent dopé avec des actinides trivalents et des solutions solides en fonction du pH [25].

[H ₃ O ⁺]	Vitesse de dissolution R_L (g.m ⁻² .j ⁻¹)			
	β -PDT : ^{244}Cm	β -PDT : ^{241}Am	β -Th _{3,6} Pu _{0,4} P ₆ O ₂₃	β -ThU ₃ P ₆ O ₂₃
	25°C, HClO ₄	25°C, HNO ₃	25°C, HNO ₃	90°C, HNO ₃
10 ⁻¹ M	(1,2 ± 0,1).10 ⁻⁵	(5,9 ± 0,1).10 ⁻⁶	(5,8 ± 0,3).10 ⁻⁶	N.S.
10 ⁻² M	(6,0 ± 0,2).10 ⁻⁶	(1,84 ± 0,04).10 ⁻⁶	(4,3 ± 0,4).10 ⁻⁶	(5,0 ± 0,9).10 ⁻⁵
10 ⁻³ M	(2,9 ± 0,2).10 ⁻⁶	(1,18 ± 0,04).10 ⁻⁶	(3,5 ± 0,2).10 ⁻⁶	(1,7 ± 0,2).10 ⁻⁵
10 ⁻⁴ M	(4,4 ± 0,6).10 ⁻⁹ *	(6,5 ± 0,6).10 ⁻⁸	(2,4 ± 0,1).10 ⁻⁶	(6,9 ± 0,7).10 ⁻⁶
n	0,31 ± 0,01	0,35 ± 0,04	0,13 ± 0,02	0,40 ± 0,02
$k'_{298K, 0,1M}$ (g.m ⁻² .j ⁻¹)	(2,4 ± 0,1).10 ⁻⁵	(1,2 ± 0,3).10 ⁻⁵	(7,8 ± 0,9).10 ⁻⁶	(2,8 ± 0,7).10 ⁻⁴

* : vitesses non significatives en raison de phénomènes de saturation

NS : valeur non significative en raison de l'oxydation de U(IV) en U(VI)

Seul le cas du β -PDTPu semble se distinguer des autres : l'ordre partiel n'est que de $0,13 \pm 0,02$. Cependant, cet actinide précipitant assez rapidement comme le thorium, il est difficile de fournir des valeurs fiables de taux de lixiviation normalisé et d'ordre partiel par rapport au proton dans les conditions éloignées de la saturation. Ces vitesses de dissolution sont donc systématiquement sous-estimées, ce qui est d'autant plus vrai que le milieu est acide. Ce phénomène conduit à sous-estimer la dépendance apparente de la réaction de dissolution avec le pH par rapport aux autres échantillons.

Ces mêmes études, réalisées en milieu basique (NaOH), ont permis d'estimer l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde et la constante de vitesse apparente associée respectivement à $0,37 \pm 0,03$ et à $(7,8 \pm 1,9) \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

L'ensemble de ces données a permis d'extrapoler la vitesse de dissolution normalisée du β -PDT et des solutions solides associées dans des conditions proches de la neutralité (Tableau 20).

Tableau 20. Taux de lixiviation normalisés du β -PDTU extrapolés à pH = 7 à différentes températures [12].

$T (^{\circ}\text{C})$	25	50	120
$R_L (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$

IV.2.1.3. Influence de la température

Le taux de lixiviation normalisé peut être décrit en fonction de la température par une loi d'Arrhénius simple, la dissolution étant un phénomène thermiquement activé. Cela a permis de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution, c'est-à-dire lorsque le mécanisme de dissolution est encore contrôlé par des réactions de surface et en l'absence de phénomènes de saturation, donc de contrôle diffusif de la dissolution. Celle-ci a été estimée à $49 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à pH = 1 et à $48 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à pH = 4 [12] dans le cas de la dissolution des échantillons frittés de β -PDTU. Elle atteint $42 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $41 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivement dans le cas du β -PDT et du β -PDTPu [23,24]. L'étude de la dissolution à pH nul conduit à une valeur de $50 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur semble donc indépendante de l'acidité du lixiviat et demeure du même ordre de grandeur que celles observées lors des processus de dissolution des minéraux (valeurs comprises entre 10 et 100 kJ.mol^{-1}). L'énergie d'activation associée à une réaction contrôlée par la diffusion est voisine de 20 kJ.mol^{-1} . Les vitesses de dissolution ayant été déterminées lors de l'étape initiale, c'est-à-dire en l'absence de précipitation du thorium sous forme de PHPTH, l'énergie d'activation correspond donc bien à un mécanisme de dissolution contrôlé par des réactions de surface. En effet, l'énergie nécessaire pour rompre une liaison covalente, comprise entre 160 et 400 kJ.mol^{-1} , peut être diminuée par l'existence de

phénomènes d'adsorption dont la chaleur de réaction est généralement supérieure à 80 kJ.mol^{-1} [10].

IV.2.2. Tests de lixiviation d'échantillons de β -PDT et de β -PDTU non irradiés

Afin d'évaluer les conséquences de l'irradiation sur la vitesse de dissolution normalisée du β -PDT et des solutions solides associées, des tests de lixiviation ont été réalisés, dans plusieurs conditions expérimentales, sur des produits non irradiés ayant subi le même protocole de synthèse que les échantillons irradiés. Ils ont ainsi conduit à des valeurs de référence utiles pour les expériences ultérieures entreprises sur les pastilles irradiées. Ils ont également permis de comparer les valeurs de R_L obtenues au cours de cette étude avec celles reportées au cours d'études antérieures et de vérifier la qualité des échantillons non irradiés.

La Figure 58 représente l'évolution de la perte de masse normalisée en thorium et uranium dans le cas de la lixiviation d'un échantillon fritté de β -PDTU non irradié dans HNO_3 10^{-1}M à 90°C . Nous y retrouvons la forme caractéristique des courbes de lixiviation présentée sur la Figure 57. Dans un premier temps caractérisé par des taux de lixiviation normalisés notés $R_{L,0}$, la dissolution est congruente, comme en témoignent les valeurs du rapport $r = R_L(\text{U})/R_L(\text{Th})$ fournies dans le Tableau 21. Après une cinquantaine de jours de lixiviation, les taux de lixiviation normalisés $R_{L,t}$ sont modifiés et la dissolution devient incongruente, traduisant le début de la précipitation de la phase néoformée. Par la suite, sauf mention contraire, le taux de lixiviation normalisé, noté R_L , sera déterminé dans les premiers jours de la lixiviation (ce qui correspond dans le cas présent à $R_{L,0}$) afin de s'affranchir des phénomènes de précipitation qui induisent des mécanismes de diffusion.

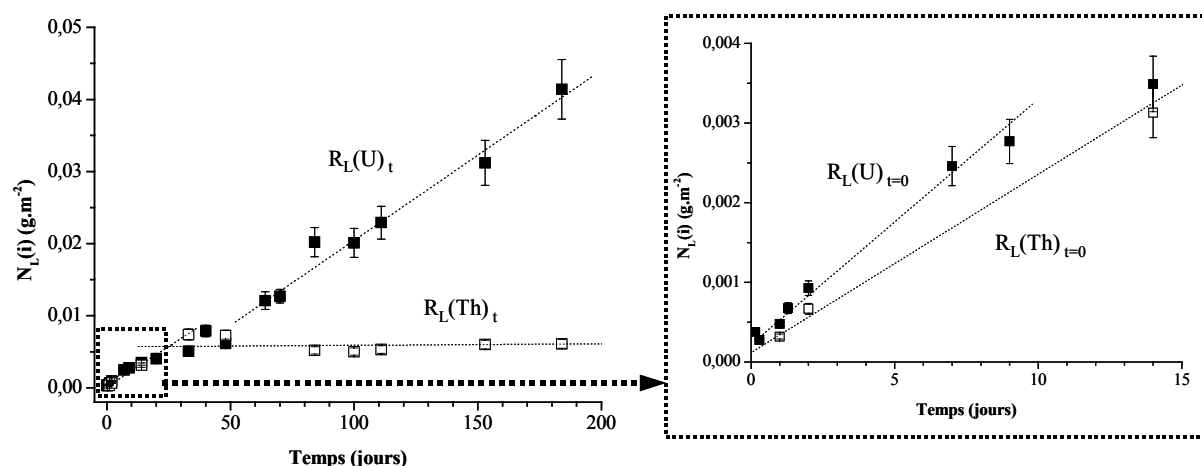


Figure 58. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{Th})$ (symboles ouverts) et $N_L(\text{U})$ (symboles pleins) lors de la dissolution d'échantillons frittés de solutions solides de β -PDTU (HNO_3 10^{-1}M , $T = 90^\circ\text{C}$, conditions « statiques »).

Les valeurs des taux de lixiviation normalisés au début de la lixiviation ($t = 0$) sont cohérentes avec celles obtenues lors des précédentes études. Le Tableau 21 donne quelques exemples de cette comparaison :

Tableau 21. Taux de lixiviation normalisés $R_L(U)$ et $R_L(Th)$ (en $g.m^{-2}.j^{-1}$) initiaux ($t=0$) et après quelques jours (t) sur des échantillons de β -PDTU frittés et non irradiés.

T (°C)		Ce travail			Etudes antérieures [25,12]		
		$R_L(U)$	$R_L(Th)$	$r = R_L(U)/R_L(Th)$	$R_L(U)$	$R_L(Th)$	$r = R_L(U)/R_L(Th)$
25	$t = 0$	$(2,2 \pm 0,1).10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,1).10^{-5}$	1,1	$(2,5 \pm 0,2).10^{-5}$	$(2,4 \pm 0,1).10^{-5}$	1,0
	t	$(9,1 \pm 0,9).10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,3).10^{-5}$	0,7	N.D.	N.D.	---
90	$t=0$	$(3,0 \pm 0,3).10^{-4}$	$(2,2 \pm 0,2).10^{-4}$	1,4	$(1,1 \pm 0,2).10^{-4}$	N.D.	---
	t	$(2,4 \pm 0,1).10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,5).10^{-6}$	120	N.D.	N.D.	---

N.D. : valeur Non Déterminée

IV.3. Influence de l'irradiation sous faisceaux d'ions sur la durabilité chimique du β -PDT : aspect cinétique

La brève étude bibliographique présentée au paragraphe IV.1.5. a révélé que l'amorphisation d'une céramique modifie généralement sa durabilité chimique. Le taux de lixiviation normalisé est augmenté de un voire deux ordres de grandeur. L'objet de cette partie est d'appliquer cette problématique au β -PDT et aux solutions solides associées préalablement irradiés, afin d'étudier les conséquences de cette irradiation *ex situ* sur la durabilité chimique. Nous allons étudier l'influence de paramètres issus de l'irradiation sur la durabilité chimique (fraction amorphe f_a et TEL) puis l'effet du recuit thermique.

IV.3.1. Influence de la fraction amorphe sur la durabilité chimique

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons spécifiquement au cas des échantillons irradiés sous faisceau de haute énergie. Le cas des échantillons irradiés sous faisceau d'ions or de 4 MeV sera traité lors de l'étude de l'effet de la nature du TEL.

IV.3.1.1. Influence de la fraction amorphe sur la vitesse de dissolution normalisée

Rappelons que chaque échantillon est caractérisé par sa fraction amorphe estimée d'après les analyses par DRX à partir de l'équation (24). La fraction amorphe a été évaluée pour chaque fluence obtenue lors des différentes expériences d'irradiation (Annexe 6).

Plusieurs échantillons de β -PDT irradiés sous différentes fluences par des ions krypton de 840 MeV ou de soufre de 410 MeV ont été lixiviés en milieu nitrique dans différentes conditions de température et de pH. Rappelons que, dans ces conditions d'irradiation, le TEL électronique intervient de façon prépondérante dans le processus d'amorphisation du matériau. Ces échantillons n'ont subi aucun lavage préliminaire puisque la sensibilité à la lixiviation de la phase irradiée n'était pas encore connue. Les courbes de perte de masse normalisée obtenues à 25°C et 90°C en mode statique pour différentes fractions amorphes sont présentées respectivement dans les Figures 59 à 61.

Ces courbes montrent que la cinétique de dissolution dépend de la fraction amorphe au sein du matériau : l'état cristallin de la céramique présente une influence sensible sur le taux de lixiviation normalisé des solutions solides de β -PDTU. En effet, la pente à l'origine, correspondant à la valeur de $R_L(i)$, croît avec la fraction amorphe, tout comme la valeur de $N_L(U)$ à un instant donné. La fraction amorphe modifie également la nature de la dissolution. La transition entre les « régimes » congruent et incongruent semble intervenir d'autant plus rapidement que la fraction amorphe de l'échantillon est importante (nous étudierons ce phénomène plus spécifiquement dans le paragraphe IV.3.1.2.).

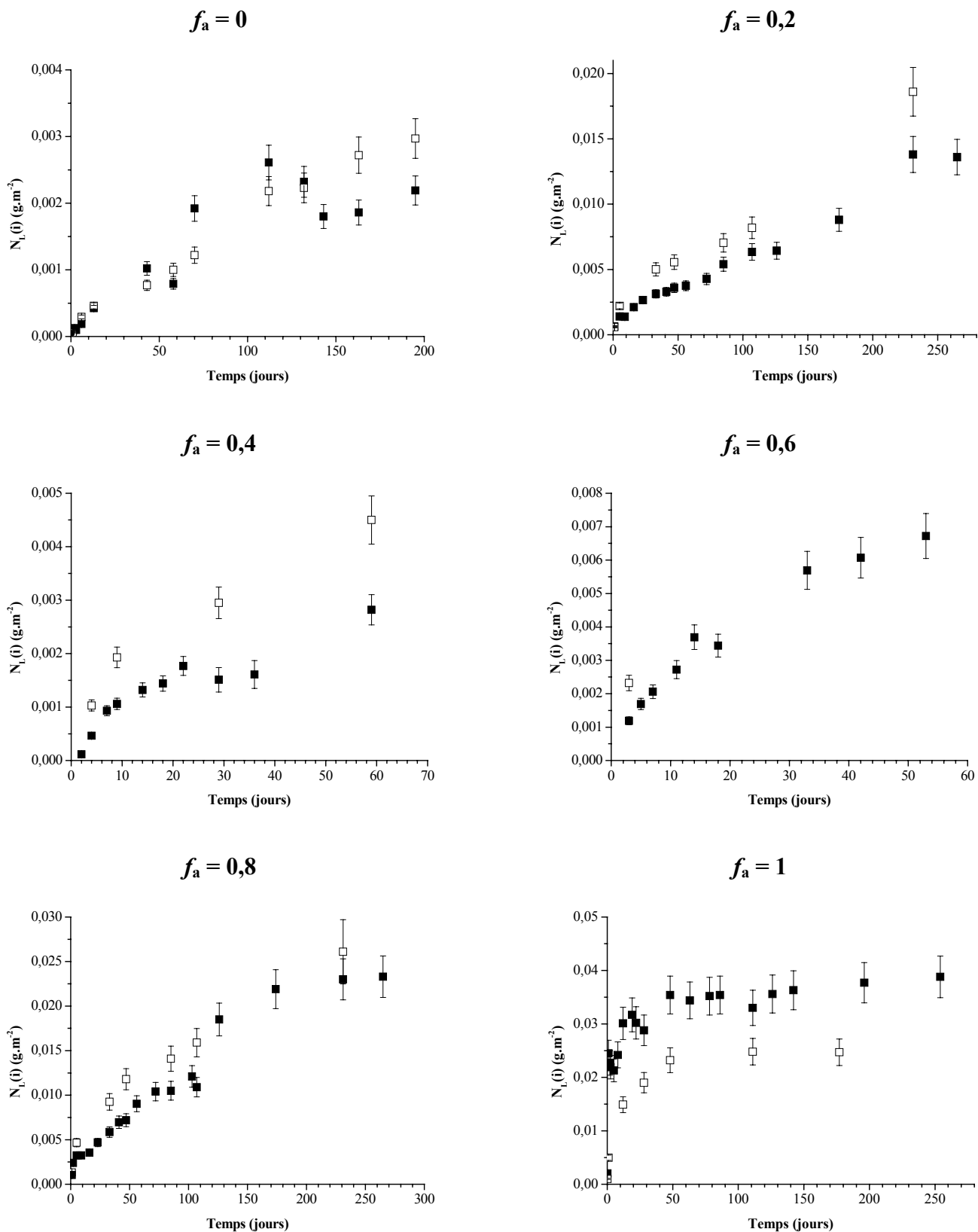


Figure 59. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ (■) et de $N_L(Th)$ (□) obtenus lors de la dissolution (HNO_3 10^{-1}M , $T = 25^\circ\text{C}$) d'échantillons irradiés de β -PDTU (Kr, 840 MeV) pour différentes fractions amorphes.

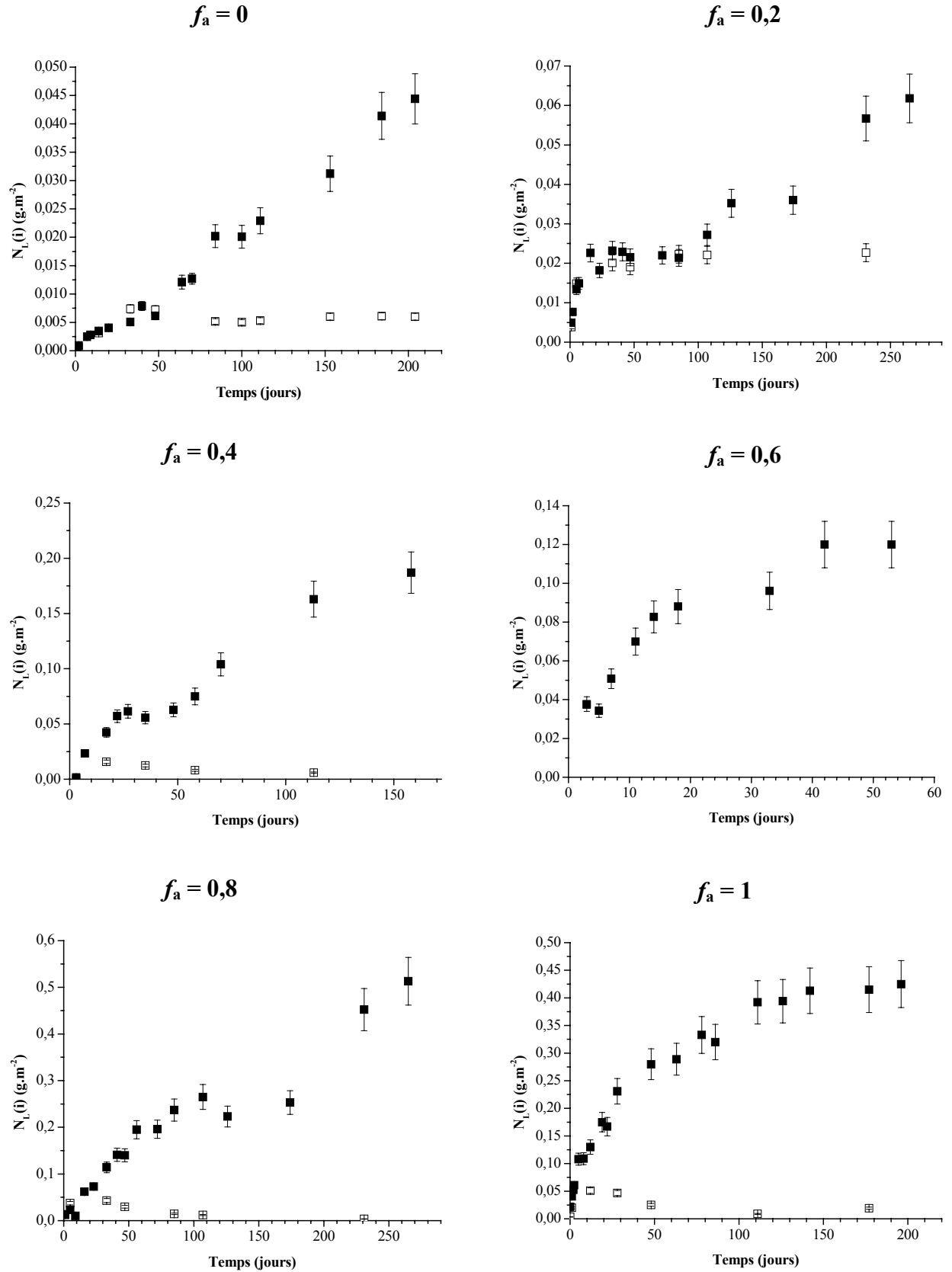


Figure 60. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ (■) et de $N_L(Th)$ (□) obtenus lors de la dissolution ($\text{HNO}_3 \text{ } 10^{-1} \text{M}$, $T = 90^\circ\text{C}$) d'échantillons irradiés de β -PDTU (Kr, 840 MeV) pour différentes fractions amorphes.

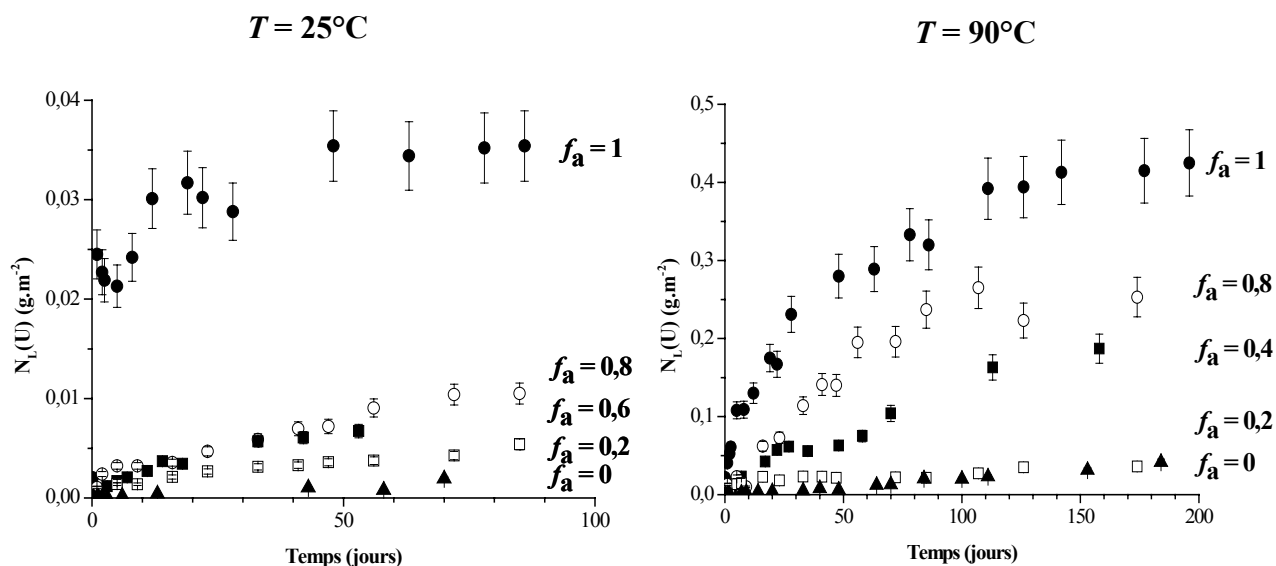


Figure 61. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ obtenus lors de la dissolution (HNO_3 10^{-1}M , $T = 25^\circ\text{C}$ et $T = 90^\circ\text{C}$) d'échantillons irradiés de β -PDTU (Kr, 840 MeV) pour différentes fractions amorphes.

Les taux de lixiviation normalisés obtenus lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU irradiés sous faisceaux d'ions krypton de 840 MeV ou soufre de 410 MeV dans HNO_3 10^{-1}M sont présentés sur la Figure 62 et dans le Tableau 22.

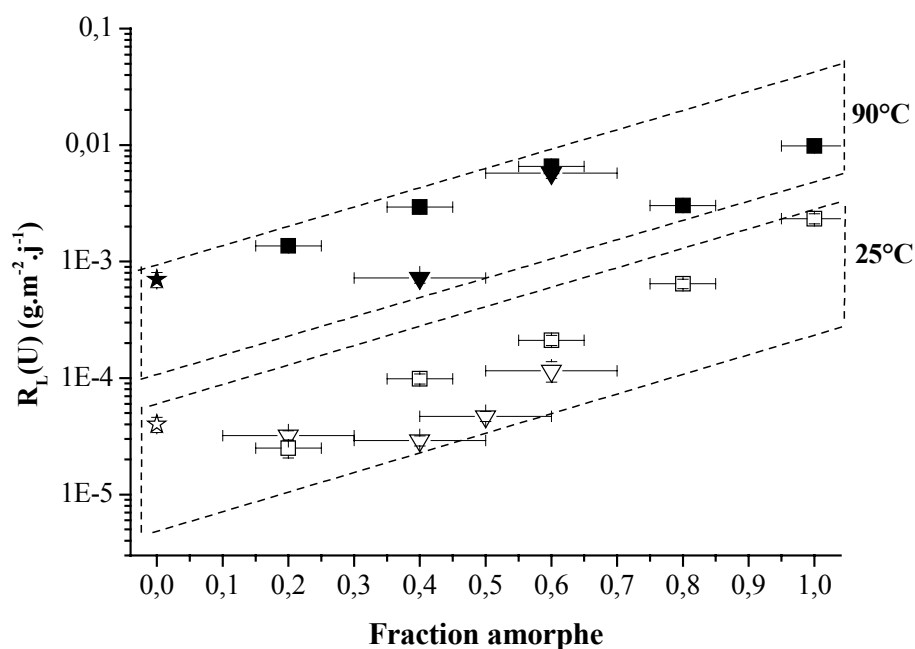


Figure 62. Variation du taux de lixiviation normalisé R_L (HNO_3 10^{-1}M ; symboles ouverts : 25°C ; symboles pleins : 90°C) d'échantillons frittés de β -PDTU en fonction de la fraction amorphe (★/☆ : non irradié ; ■/□, : Kr 840 MeV ; ▼/▽ : S 410 MeV).

Tableau 22. Taux de lixiviation normalisés (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) obtenus lors de la dissolution (HNO_3 10^{-1}M) d'échantillons de β -PDTU de fraction amorphe f_a lixiviés à différentes températures.

Irradiation	f_a	$R_L(\text{U}) (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$			
		25°C	53°C	70°C	90°C
Sans irradiation	0	$(4,5 \pm 0,6).10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,1).10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,3).10^{-4}$	$(7,0 \pm 0,2).10^{-4}$
Kr 840 MeV	0,2	$(2,5 \pm 0,2).10^{-5}$	---	$(2,8 \pm 0,3).10^{-4}$	$(1,4 \pm 0,2).10^{-3}$
	0,4	$(9,9 \pm 1,0).10^{-5}$	---	$(6,5 \pm 0,7).10^{-4}$	$(2,9 \pm 0,3).10^{-3}$
	0,6	$(2,1 \pm 0,2).10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,2).10^{-3}$	$(5,9 \pm 0,5).10^{-3}$	$(6,6 \pm 1,0).10^{-3}$
	0,8	$(6,5 \pm 0,6).10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,2).10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,2).10^{-3}$	$(3,0 \pm 0,3).10^{-3}$
	1	$(2,3 \pm 0,2).10^{-3}$	$(3,1 \pm 0,3).10^{-3}$	$(5,7 \pm 0,3).10^{-3}$	$(9,9 \pm 1,0).10^{-3}$
S 410 MeV	0,2	$(3,2 \pm 0,3).10^{-5}$	---	---	---
	0,4	$(3,0 \pm 0,3).10^{-5}$	$(1,6 \pm 0,2).10^{-4}$	---	$(7,3 \pm 0,8).10^{-4}$
	0,5	$(4,7 \pm 0,5).10^{-5}$	---	---	---
	0,6	$(1,2 \pm 0,3).10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,4).10^{-4}$	---	$(5,8 \pm 0,6).10^{-3}$

Ils mettent clairement en évidence l'influence de la fraction amorphe sur la vitesse de dissolution du matériau. En effet, une augmentation significative du relâchement des radionucléides dans le lixiviat est observée lorsque la fraction amorphe augmente. Il apparaît néanmoins que ce phénomène demeure limité puisqu'il n'excède pas un ordre de grandeur lorsque l'on passe d'un échantillon non irradié ($f_a = 0$) à un échantillon totalement amorphe ($f_a = 1$).

Afin de s'affranchir de l'effet de la température sur la vitesse dissolution du matériau (point abordé spécifiquement au paragraphe IV.3.1.4.), la variation du taux de lixiviation normalisé du matériau irradié de fraction amorphe f_a , $R_L(f_a)$, relative à celui du matériau non irradié $R_L^{\text{non irradié}}$ ($\rho = R_L(f_a) / R_L^{\text{non irradié}}$) est reportée en fonction de f_a sur la Figure 63 tandis que les valeurs correspondantes sont reportées dans le Tableau 23. Il apparaît que l'influence de f_a est quasiment identique, quelle que soit la température de lixiviation conduisant à une augmentation d'un ordre de grandeur entre les taux de lixiviation normalisés $R_L^{\text{non irradié}}$ et $R_L(f_a = 1)$, noté par la suite R_L^{amorphe} .

Par ailleurs, il apparaît que l'influence de la fraction amorphe demeure inchangée quelle que soit la nature du faisceau utilisé lors de l'irradiation. Ainsi, contrairement aux conséquences structurales de l'irradiation qui dépendent de la nature du faisceau (amorphisation totale sous faisceau d'ions krypton de 840 MeV et partielle sous faisceau d'ions soufre de 410 MeV), les conséquences sur la durabilité chimique ne paraissent pas modifiées de manière significative par la nature du faisceau utilisé. Le léger décalage observé entre les

deux séries d'échantillons provient probablement d'un artefact de synthèse, les deux séries n'étant pas issues du même lot de synthèse.

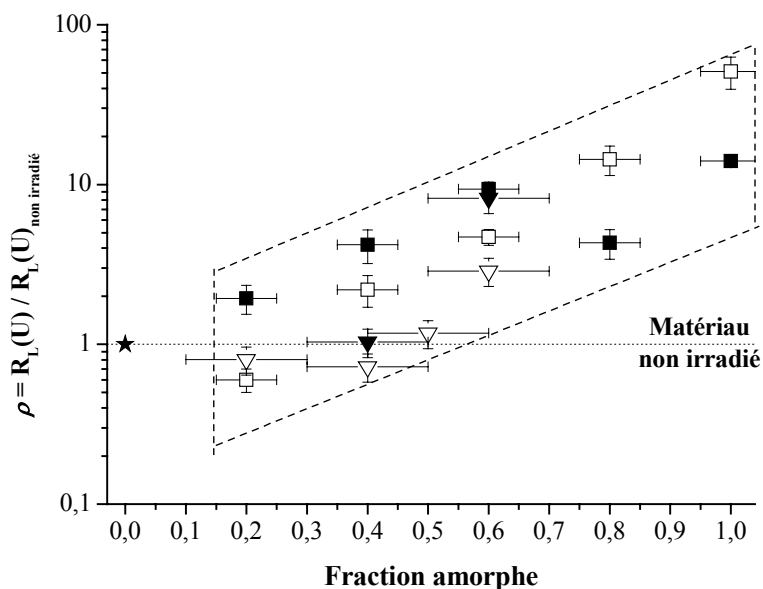


Figure 63. Variation du rapport $\rho = R_L(U)/R_L(U)_{\text{non irradié}}$ (HNO_3 10^{-1}M ; symboles ouverts : 25°C ; symboles pleins : 90°C) d'échantillons frittés de β -PDTU en fonction de la fraction amorphe (\star/\star : non irradié ; \blacksquare/\square , : Kr 840 MeV ; $\blacktriangledown/\triangledown$: S 410 MeV). $R_L^{\text{non irradié}}$ représente le taux de lixiviation normalisé du composé non irradié lixivié dans les mêmes conditions.

Tableau 23. Rapport ρ entre le taux de lixiviation normalisé (HNO_3 10^{-1}M) à différentes températures d'échantillons de β -PDTU de fraction amorphe f_a et le taux de lixiviation normalisé du β -PDTU non irradié.

Irradiation	f_a	$\rho = R_L(U)(f_a) / R_L(U)^{\text{non irradié}}$			
		25°C	53°C	70°C	90°C
Kr 840 MeV	0,2	$0,6 \pm 0,1$	---	$1,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,3$
	0,4	$2,2 \pm 0,5$	---	$2,3 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,5$
	0,6	$4,7 \pm 1,1$	$12,5 \pm 2,7$	$21,1 \pm 4,0$	$9,4 \pm 1,7$
	0,8	$14,4 \pm 3,3$	$12,5 \pm 2,7$	$5,4 \pm 1,3$	$4,3 \pm 0,6$
	1	$51,1 \pm 11,3$	$25,8 \pm 4,6$	$20,4 \pm 3,2$	$14,2 \pm 1,9$
S 410 MeV	0,2	$0,7 \pm 0,2$	---	---	---
	0,4	$0,7 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,3$	---	$1,0 \pm 0,1$
	0,5	$1,0 \pm 0,2$	---	---	---
	0,6	$2,7 \pm 1,0$	$3,4 \pm 0,6$	---	$8,3 \pm 1,1$

La Figure 64 souligne le caractère progressif de l'influence de l'irradiation sur la vitesse de dissolution des solutions solides de β -PDTU. Les conséquences de l'irradiation sur la

durabilité sont observables dès les basses valeurs de fluence, ce qui exclut l'existence d'une valeur seuil en dessous de laquelle les modifications induites par l'irradiation ne seraient pas décelables. Cette observation est cohérente avec le modèle d'amorphisation par impact décrit dans le paragraphe III.2.1.2.

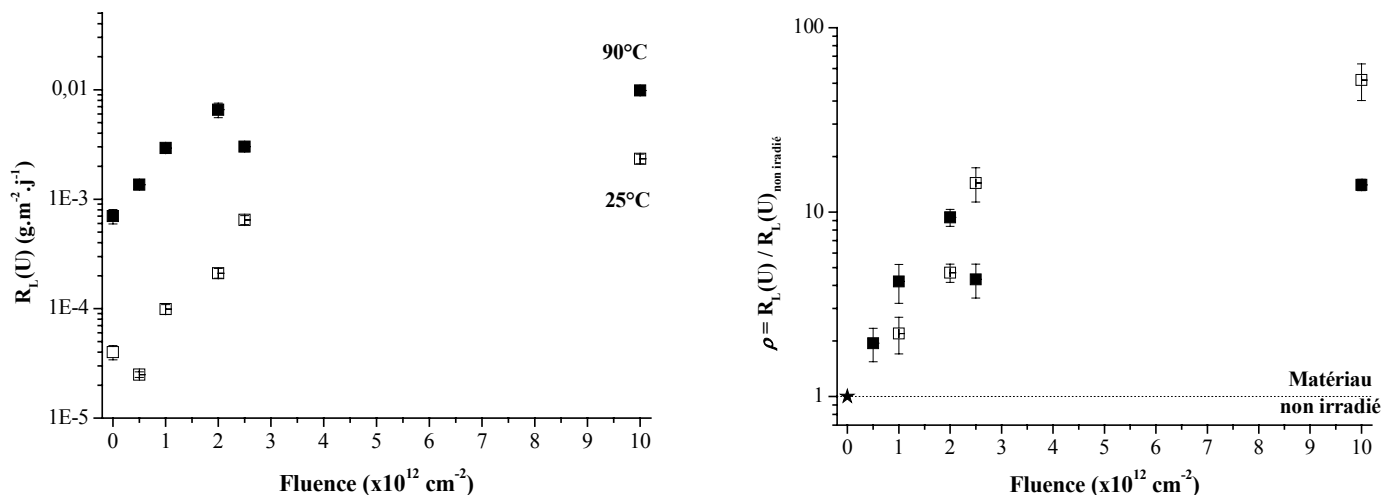


Figure 64. Variation du taux de lixiviation normalisé R_L (HNO_3 10^{-1} M ; symboles ouverts : 25°C ; symboles pleins : 90°C) d'échantillons frittés de β -PDTU en fonction de la fluence d'irradiation (Kr 840 MeV).

La durabilité chimique constitue donc un nouveau critère pour estimer l'état d'amorphisation du β -PDT. Nous avons cherché à établir une relation permettant de lier la fraction amorphe au taux de lixiviation normalisé du solide. En supposant que la fraction amorphe traduit fidèlement l'altération du matériau, une relation linéaire a d'abord été proposée :

$$(53) \quad R_L = R_L^{\text{non irradié}} + f_a \times (R_L^{\text{amorphe}} - R_L^{\text{non irradié}})$$

où $R_L^{\text{non irradié}}$ et R_L^{amorphe} représentent respectivement les taux de lixiviation normalisés du matériau non irradié et du matériau complètement amorphisé dans les mêmes conditions de lixiviation.

Cependant, l'ajustement des données expérimentales est loin d'être satisfaisant, comme en témoigne la Figure 65(a) représentant les résultats des taux de lixiviation normalisés obtenus à 25°C avec les échantillons irradiés avec du krypton. Lorsque la fraction tend vers 1, le taux de lixiviation normalisé croît brusquement, invalidant le modèle linéaire. Il semble donc plus approprié de lier la fraction amorphe au taux de lixiviation normalisé par une relation empirique logarithmique pouvant s'exprimer sous la forme suivante :

$$(54) \quad \log R_L = \log R_L^{\text{non irradié}} + \log \left(\frac{R_L^{\text{amorphe}}}{R_L^{\text{nonirradié}}} \right) \times f_a$$

soit :

$$(55) \quad R_L = R_L^{\text{non irradié}} \times \left(\frac{R_L^{\text{amorphe}}}{R_L^{\text{nonirradié}}} \right)^{f_a}$$

La Figure 65(b) montre une meilleure adéquation entre les résultats expérimentaux et l'équation (55) qu'avec la variation linéaire.

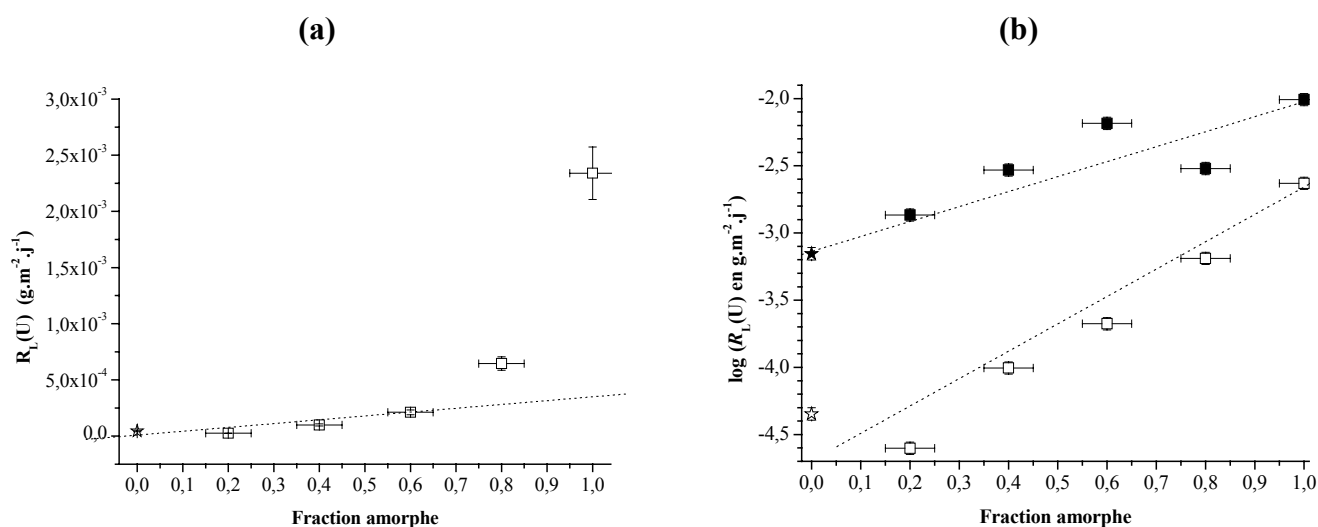


Figure 65. Représentations de l'ajustement de la relation linéaire (53) (a) et de la relation exponentielle (55) (b) avec les points expérimentaux obtenus lors de la lixiviation (HNO_3 10^{-1}M ; symboles ouverts : 25°C ; symboles pleins : 90°C) d'échantillons frittés de β -PDTU (★/★ : non irradié ; ■/□, : Kr 840 MeV).

Cette dépendance exponentielle entre la fraction amorphe et le taux de lixiviation normalisé paraît surprenante si l'on considère la fraction amorphe définie à l'aide de diagrammes de DRX comme unique reflet de l'altération du matériau sous irradiation. Ce problème, déjà soulevé dans les paragraphes III.2.1.4. et III.4., peut être en partie expliqué par l'hypothèse de deux stades d'altération du β -PDT sous irradiation et souligne la complémentarité des techniques d'analyse physique et chimique. L'analyse par DRX permet de rendre compte de l'état cristallin du matériau à l'échelle du grain. La fraction amorphe ainsi définie ne renseigne que sur ce premier niveau : les échantillons caractérisés par $f_a = 1$ présentent un diagramme de DRX ne comportant aucun pic de diffraction. Les tests de lixiviation mettent en évidence un autre degré d'altération, à l'échelle des liaisons chimiques au sein des groupements. En conséquence, lorsque la fraction amorphe est importante, elle n'est pas le seul critère définissant l'état du matériau. Un second stade d'altération correspond à la fragilisation des liaisons chimiques sous irradiation. Lorsque la céramique est peu

endommagée, l'accroissement de la valeur du R_L provient uniquement de l'altération cristalline à grande distance. Pour un niveau d'altération plus important, les liaisons chimiques fragilisées peuvent également contribuer à accroître cette valeur.

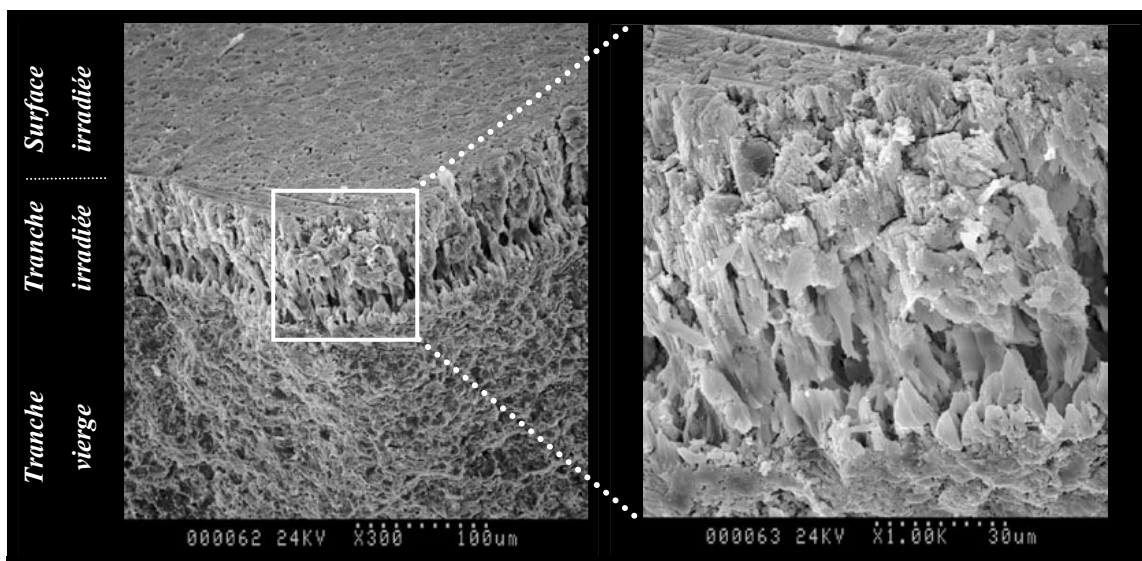


Figure 66. Observations par MEB de la tranche d'une pastille frittée de β -PDTU préalablement irradiée ($Kr\ 840\ MeV$, $f_a = 0,8$) puis lixiviée ($HNO_3\ 10^{-1}M$, $T = 90^\circ C$, $t = 450\ jours$). Illustration de la différence de comportement de la phase irradiée et de la phase vierge lors de la dissolution.

L'influence de la fraction amorphe sur le taux de lixiviation a permis de révéler la sensibilité chimique du β -PDT à une échelle macroscopique. Des observations à l'échelle microscopique effectuées par MEB ont permis de confirmer ce phénomène. La Figure 66 illustre la différence de comportement de la phase irradiée partiellement amorphisée et de la phase vierge d'un même échantillon fritté lors de la dissolution. En effet, l'échantillon étudié a été irradié sous faisceau d'ions krypton de 840 MeV dont le parcours dans le β -PDT est estimé à 70 μm . Cette valeur est compatible avec l'épaisseur de la couche supérieure de la tranche présentant une porosité intergranulaire plus importante que la partie située en profondeur. D'après ce cliché, il est clair que l'altération du matériau à l'issue de 450 jours de lixiviation est nettement plus avancée dans l'épaisseur irradiée que dans la zone vierge. La phase irradiée semble donc plus sensible à la lixiviation que la phase vierge. Notons que cette altération chimique permet de distinguer les deux domaines par MEB, ce qui s'avérerait plus difficile pour les échantillons non lixiviés. En effet, l'altération est inhomogène au sein de la phase irradiée : la porosité est plus importante dans la zone correspondant à la fin du parcours des ions lors de l'irradiation. Ce phénomène peut être associé au pic de Bragg qui traduit le dépôt d'énergie maximal lors de l'irradiation. La sensibilité du matériau à la dissolution est alors fonction du dépôt local d'énergie lors de l'irradiation : ce phénomène sera abordé spécifiquement dans le paragraphe IV.3.2.

IV.3.1.2. Influence de la fraction amorphe sur la congruence de la dissolution

La congruence de la dissolution d'un échantillon de β -PDTU reflète le devenir des éléments relâchés du solide vers la solution, certains pouvant demeurer en solution tandis que d'autres peuvent précipiter sous forme de phases néoformées. Le rapport $r = R_L(\text{U})/R_L(\text{Th})$ permet alors de suivre la congruence. Lorsqu'il est voisin de l'unité, l'uranium et le thorium sont relâchés de manière identique dans le lixiviat. Une valeur supérieure à l'unité traduit un relâchement préférentiel de l'uranium dans le lixiviat, conséquence de la précipitation du thorium sous forme d'une phase néoformée. L'uranium, oxydé sous forme d'ion uranyle, demeure en solution, sa précipitation sous forme de phosphate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ n'intervenant que beaucoup plus tardivement [26].

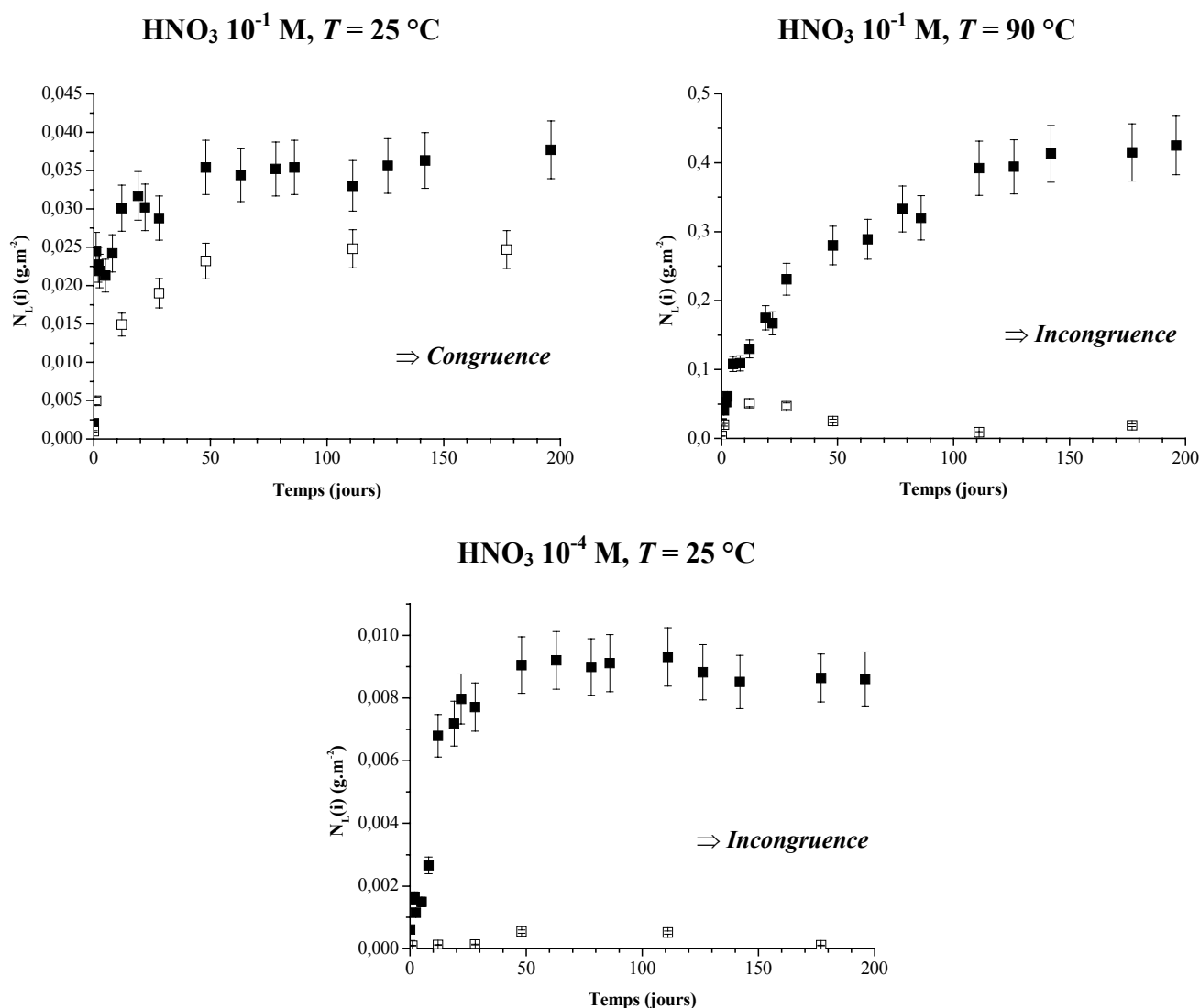


Figure 67. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ (■) et $N_L(\text{Th})$ (□) lors de la dissolution d'échantillons amorphes de β -PDTU ($\text{HNO}_3 10^{-1} \text{ M}$ et 25°C , $\text{HNO}_3 10^{-1} \text{ M}$ et 90°C , $\text{HNO}_3 10^{-4} \text{ M}$ et 25°C).

De même que pour lors des études menées sur le solide non irradié, les expériences de lixiviation ont révélé que la congruence de la dissolution était fortement dépendante des conditions expérimentales retenues. A titre d'exemple, les résultats obtenus dans HNO_3 10^{-1}M pour deux températures (25°C et 90°C) dans le cas d'un échantillon totalement amorphisé ($f_a = 1$) sont reportés dans la Figure 67. A 25°C , la perte de masse normalisée $N_L(\text{Th})$ demeure similaire à $N_L(\text{U})$ après quelques centaines de jours indiquant que la dissolution est congruente à cette température. En revanche, à 90°C , elle chute drastiquement après une cinquantaine de jours, signe de l'apparition d'une phase néoformée. Cette précipitation intervient plus rapidement que dans le cas du β -PDTU irradié (après 50 jours de lixiviation au lieu de 150 jours dans le cas de l'échantillon vierge [12]).

Tableau 24. Taux de lixiviation normalisés $R_L(\text{Th})$ et $R_L(\text{U})$ (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) et rapport $r = R_L(\text{U}) / R_L(\text{Th})$ lors de la lixiviation (HNO_3) d'échantillons de β -PDTU de fraction amorphe variable (Kr 840 MeV). Le paramètre $t_{\text{transition}}$ indique le temps au bout duquel une différence de comportement entre l'uranium et le thorium est observé, c'est-à-dire l'instant correspondant à la transition entre les régimes congruent (correspondant à $t=0$) et incongruent (correspondant à t).

Conditions lixiviantes	f_a	à $t = 0\text{j}$ (congruence)			à t (incongruence)			t ltransition (jours)
		$R_L(\text{U})$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	$R_L(\text{Th})$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	r	$R_L(\text{U})$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	$R_L(\text{Th})$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	r	
$T = 25^\circ\text{C}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1}\text{M}$	0	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	1	Pas de phase incongruente			N.O.
	0.2	$9.9 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	1.4				N.O.
	0.6	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.5				N.O.
	1	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1.9				N.O.
$T = 90^\circ\text{C}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1}\text{M}$	0	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	1.4	Pas de phase incongruente			N.O.
	0.2	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	1.9	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	11	≈ 40
	0.6	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	0.9	$1.0 \cdot 10^{-3}$	N.D.	N.D.	N.D.
	0.8	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	0.5	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$> 10^{-5}$	< 100	≈ 30
	1	$9.9 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	0.6	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$> 10^{-4}$	< 10	10
$T = 25^\circ\text{C}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}\text{M}$	0	$1.2 \cdot 10^{-6}$	N.D.	N.D.	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$< 2.0 \cdot 10^{-8}$	> 12	≈ 5
	0.2	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$7.7 \cdot 10^{-6}$	0.5	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$< 2.0 \cdot 10^{-8}$	> 100	3
	0.8	Pas de phase congruente			$5.4 \cdot 10^{-6}$	$< 2.0 \cdot 10^{-8}$	> 100	< 1
	1				$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	116	< 1

N.D. : valeur Non Déterminée

N.O. : Non Observé : la dissolution est demeurée congruente durant toute la durée de l'expérience.

Les résultats obtenus dans différentes conditions de lixiviation sur des échantillons de différentes fractions amorphes sont reportés dans le Tableau 24. Lors des premiers instants de contact entre le solide et la solution (allant de quelques heures à quelques jours), les valeurs du rapport r sont systématiquement voisines de l'unité quels que soient le milieu d'étude et la température des tests de lixiviation. Dans ces conditions, la dissolution peut donc être qualifiée de stœchiométrique et congruente. Dans un second temps, la nature de la dissolution est modifiée selon les conditions expérimentales, et notamment selon le pH du lixiviat. A titre d'exemple, la dissolution devient rapidement incongruente à $\text{pH} = 4$ et à 25°C quelle que soit la fraction amorphe initiale de l'échantillon. En revanche, aucun écart à la congruence n'est observé à la même température et à $\text{pH} = 1$ sur plusieurs centaines de jours. Comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent (IV.2.1.1.), cette observation traduit un phénomène d'origine thermodynamique lié à la saturation de la solution. Ainsi, une augmentation du pH conduit à des conditions de spéciation plus favorables à la formation d'ions phosphate libres PO_4^{3-} et hydrogénophosphate HPO_4^{2-} . Ces espèces intervenant directement dans l'équilibre de précipitation du PHPTH, une augmentation de leurs concentrations permet d'atteindre plus rapidement la valeur de produit de solubilité et donc l'équilibre.

Dans une moindre mesure, la température modifie également la congruence, puisqu'une augmentation du rapport r est observée après quelques dizaines de jours à $\text{pH} = 1$ et à 90°C . L'explication est à la fois d'origine cinétique et thermodynamique. L'augmentation de la température accélère la réaction de dissolution et permet d'atteindre plus rapidement la saturation du lixiviat donc un régime incongruent. En outre, l'augmentation de la température favorise la précipitation du PHPTH, comme l'indique le caractère endothermique de cette réaction ($\Delta_R H^\circ_{\text{précipitation}} > 0$) (IV.4.2.).

En revanche, l'irradiation préalable de l'échantillon ne semble pas modifier l'influence du pH et de la température sur la nature du régime de dissolution. En effet, dans les mêmes conditions expérimentales, la congruence de la dissolution ne dépend pas de la fraction amorphe f_a . Toutefois, comme cela est observable sur la Figure 67 et dans le Tableau 24, la précipitation de la phase néoformée marquant le passage au stade incongruent intervient plus rapidement dans le cas de l'échantillon amorphe que pour l'échantillon non irradié, raccourcissant d'autant la phase congruente initiale. La durée nécessaire pour observer la transition (noté $t_{\text{transition}}$ dans le Tableau 24) entre les deux phases est donc significativement influencée par la fraction amorphe de l'échantillon (Figure 68). Ce phénomène est dû à l'augmentation du taux de lixiviation normalisé avec la fraction amorphe. Lorsque la valeur de f_a augmente, la vitesse de relâchement des éléments dans le lixiviat augmente. L'affinité chimique tend donc plus rapidement vers zéro, ce qui permet d'atteindre plus rapidement le phénomène de saturation qui marque le passage entre les deux stades de la dissolution.

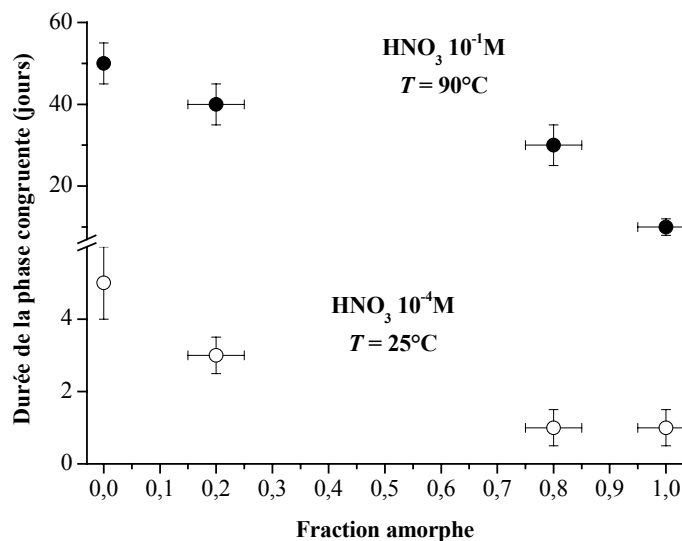


Figure 68. Variation de la durée de la phase congruente en fonction de la fraction amorphe lors de lixiviation d'échantillons de β -PDTU préalablement irradiés (HNO_3 , \bullet : 10^{-1}M , 90°C ; \circ : 10^{-4}M , $T = 25^\circ\text{C}$).

Afin de vérifier si le renouvellement de la solution modifiait les conclusions précédemment développées, des tests de lixiviation en mode dynamique ont été réalisés à 25°C sur des échantillons amorphes ($f_a = 1$) pour deux valeurs de pH (Figure 69).

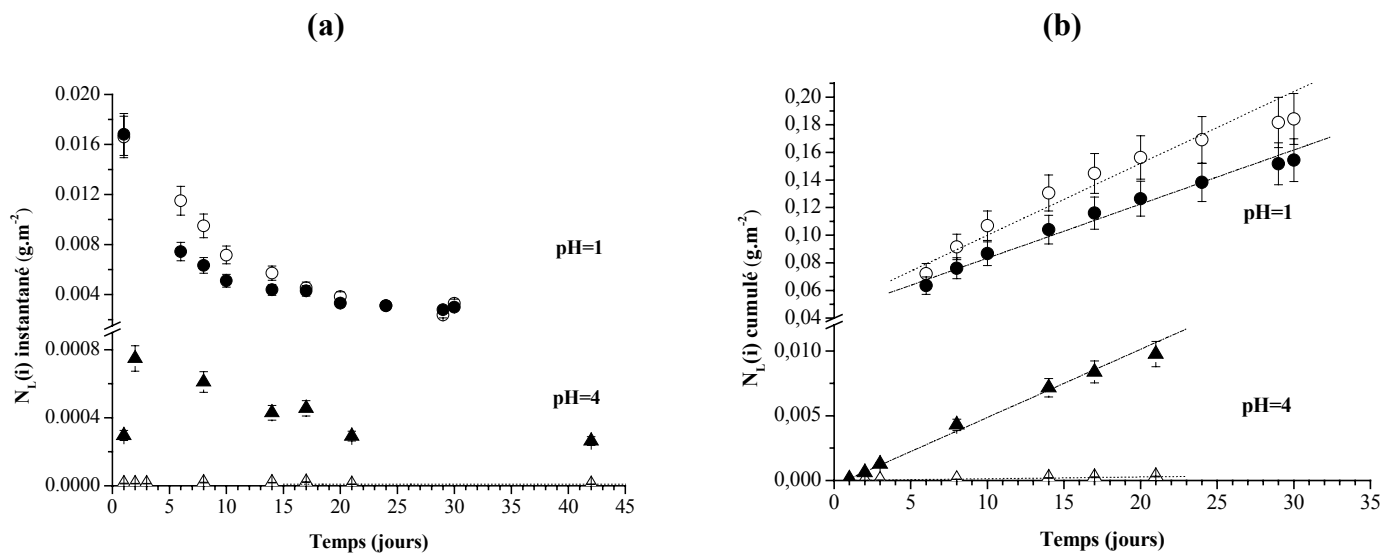


Figure 69. Evolution des pertes de masse normalisées « instantanées » (a) et des pertes de masse normalisées cumulées (b) $N_L(U)$ (symboles pleins) et $N_L(Th)$ (symboles ouverts) lors de la dissolution des échantillons de β -PDTU amorphe ($\text{Kr } 840\text{ MeV}$, 10^{13} cm^{-2}) en conditions dynamiques à $T = 25^\circ\text{C}$ (\bullet/\circ : $\text{HNO}_3\ 10^{-1}\text{M}$; \blacktriangle/\triangle : $\text{HNO}_3\ 10^{-4}\text{M}$).

La courbe (a) représente la perte de masse normalisée « instantanée » tandis que la courbe (b) correspond à la perte de masse normalisée cumulée, déterminée en considérant l'équation suivante :

$$(56) \quad N_L(i)_t = \left(\frac{N_L^{inst}(i)_t + N_L^{inst}(i)_{t-1}}{2} \times \Delta t \times \tau \right) + N_L(i)_{t-1}$$

où $N_L(i)_t$ est la perte de masse normalisée à l'instant t ,
 $N_L^{inst}(i)_t$ est la perte de masse normalisée « instantanée » à l'instant t ,
 Δt est le temps écoulé entre l'instant $t-1$ et l'instant t ,
 τ correspond au taux de renouvellement de la solution (en j^{-1}).

Dans HNO_3 $10^{-4}M$, la différence de comportement entre le thorium et l'uranium, repérable par les écarts relevés entre les paliers sur la première courbe et entre les pentes sur la seconde, est manifeste. Elle montre que le renouvellement continu de la solution lixiviante ne permet pas d'empêcher la précipitation d'une phase néoformée à base de thorium à la surface du solide. La dissolution est donc nettement incongruente, ce qui est cohérent avec les études réalisées sur les échantillons non irradiés [12].

L'ensemble des taux de lixiviation normalisés obtenus aux différents pH étudiés est reporté dans le Tableau 25 et sur la Figure 70. Comme cela a déjà été mentionné, il apparaît que le pH présente une grande influence sur la nature de la dissolution. En effet, quelle que soit la fraction amorphe considérée, la dissolution demeure congruente après plusieurs centaines de jours de lixiviation lorsque le pH est égal à l'unité. En revanche, pour des valeurs de pH supérieures, l'incongruence liée à la précipitation du thorium est manifeste dès les premiers jours de lixiviation.

Tableau 25. Taux de lixiviation normalisés $R_L(Th)$ et $R_L(U)$ (en $g.m^{-2}.j^{-1}$) lors de la dissolution (HNO_3 , $25^\circ C$) du β -PDTU amorphe ($f_a = 1$, Kr 840 MeV).

[H ₃ O ⁺] (M)	Mode	R_L (g.m ⁻² .j ⁻¹)		r
		U	Th	
10^{-1}	Statique	$(2,3 \pm 0,2).10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,2).10^{-3}$	1,2
10^{-4}	Statique	$(2,9 \pm 0,3).10^{-4}$	$(2,5 \pm 0,3).10^{-6}$	116
10^{-1}	Dynamique	$(3,7 \pm 0,4).10^{-3}$	$(3,8 \pm 0,4).10^{-3}$	1
10^{-3}	Dynamique	$(5,8 \pm 0,6).10^{-4}$	$(5,8 \pm 0,6).10^{-5}$	10
10^{-4}	Dynamique	$(3,1 \pm 0,4).10^{-4}$	$(9,8 \pm 1,0).10^{-6}$	32

Cette similitude de comportement entre échantillons non irradiés et irradiés prend toute son importance dans le cas d'un éventuel stockage en formation géologique de profondeur. En

effet, dans un tel scénario, même si le taux de lixiviation normalisé du matériau paraît significativement affecté par l'irradiation, les phénomènes thermodynamiques contrôlant les concentrations en actinides dans le lixiviat à long terme semblent, quant à eux, indépendants de l'irradiation préalable du solide.

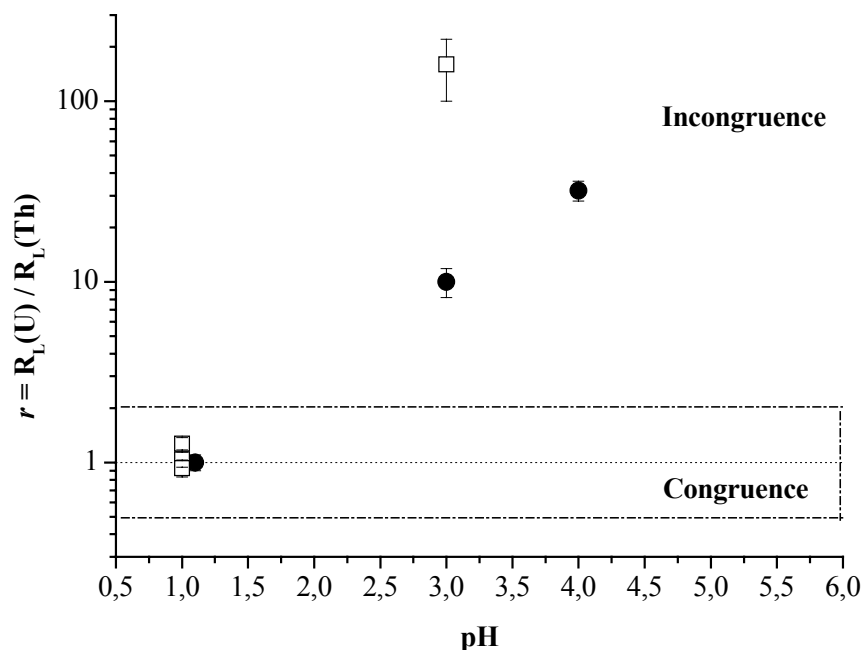


Figure 70. Variation du rapport $r = R_L(U)/R_L(Th)$ en fonction du pH du lixiviat (HNO_3 , $T = 25^\circ C$, conditions « dynamiques ») pour des échantillons de β -PDTU non irradiés (□) et complètement amorphes ($f_a = 1$, Kr 840 MeV, 10^{13} cm^{-2}) (●).

L'une des conséquences majeures de l'établissement d'un processus de dissolution incongruent du matériau concerne le relâchement des actinides dans le lixiviat, y compris celui de l'uranium même si ce dernier ne précipite pas (du moins sur les durées correspondant à notre étude). En effet, cette incongruence ralentit significativement le passage des actinides du solide vers la solution. L'infléchissement relevé sur la courbe de relâchement de l'uranium sur la Figure 67 peut être corrélé à des phénomènes de diffusion de l'uranium consécutifs à la précipitation du thorium au sein de phase(s) néoformée(s) à la surface du solide. Ce phénomène peut être clairement mis en évidence en représentant la perte de masse normalisée en fonction de la racine carrée du temps (Figure 71). La cinétique parabolique observée est caractéristique d'un contrôle diffusif de la cinétique de dissolution. L'écart entre les derniers points expérimentaux et la variation linéaire traduit le début de précipitation de l'uranium sous forme de phosphate d'uranyle pentahydraté $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ [26].

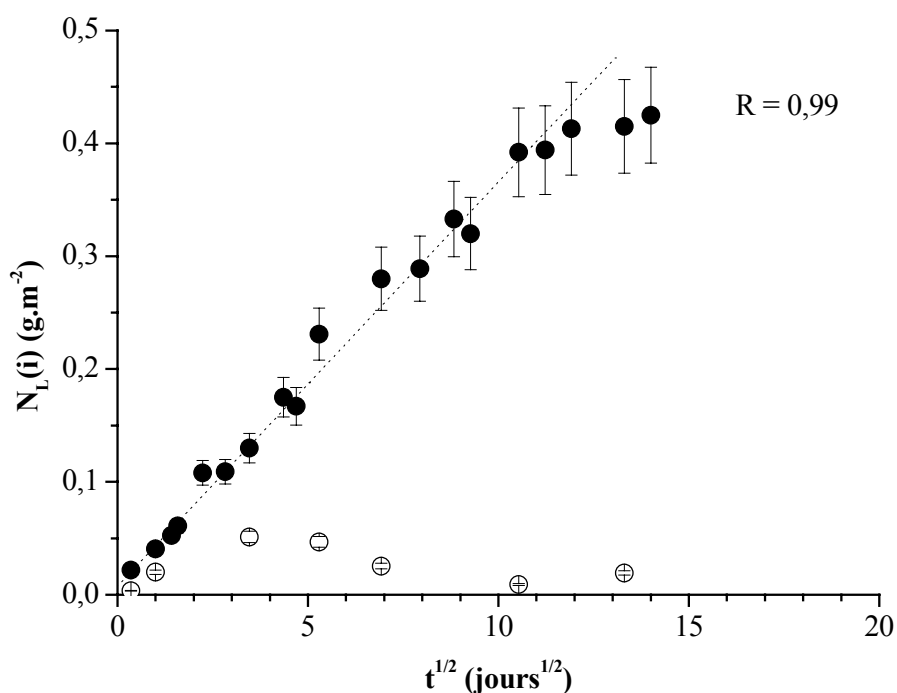


Figure 71. Variation de la perte de masse normalisée $N_L(U)$ (●) et $N_L(Th)$ (○) en fonction de la racine carrée du temps lors de la dissolution d'un échantillon amorphe de β -PDTU ($f_a = 1$, Kr 840 MeV).

IV.3.1.3. Influence de la fraction amorphe sur l'effet du pH sur la vitesse de dissolution

Nous venons de signaler que le pH joue un rôle prépondérant sur la nature de la dissolution en raison de la spéciation des anions phosphate intervenant dans la formation des phases secondaires. Son influence ne se limite pas uniquement à cet aspect thermodynamique puisque la concentration en ions hydronium intervient directement dans l'expression de la vitesse de dissolution normalisée du matériau (équation (51)). L'influence du pH a été étudiée à température ambiante simultanément dans le cadre de tests de dissolution réalisés en modes dynamique et statique. Les résultats obtenus sur un échantillon de β -PDTU de fraction amorphe égale à l'unité sont présentés sur la Figure 72 tandis que ceux obtenus à d'autres pH sont donnés dans le Tableau 25.

A partir de ces résultats, les valeurs de l'ordre partiel n de la réaction par rapport au proton et de la constante apparente de dissolution à 25°C et à pH nul $k'_{25^\circ\text{C}}$ ont été déterminées (Figure 73).

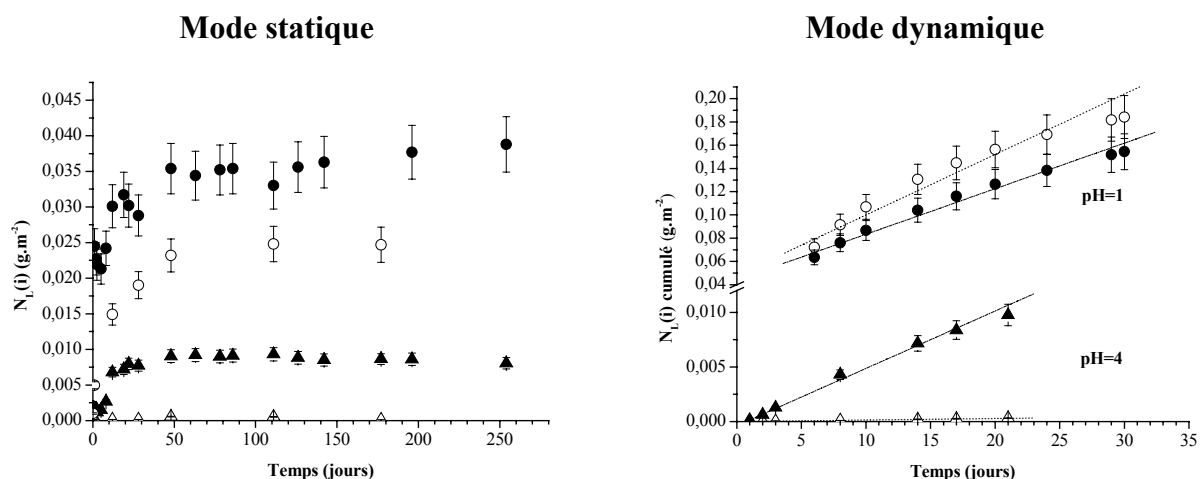


Figure 72. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ (■) et du $N_L(Th)$ (□) lors de la lixiviation (HNO_3 , $T = 25^\circ C$) d'échantillons frittés de β -PDTU amorphes ($f_a = 1$, Kr 840 MeV) en modes statique et dynamique.

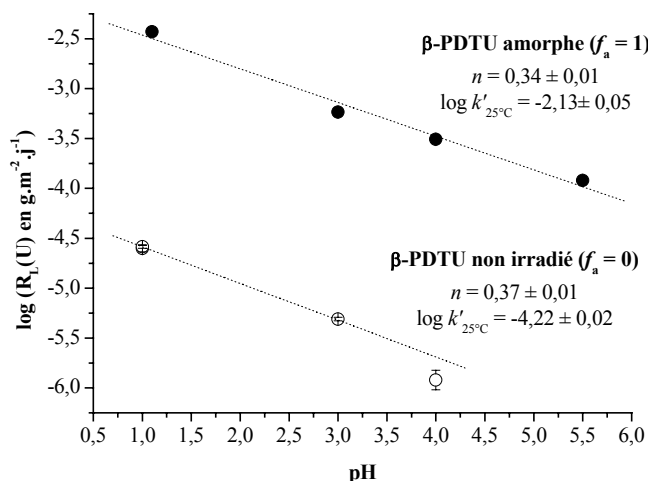


Figure 73. Variation du $\log(R_L)$ en fonction du pH du milieu lixiviant (HNO_3 , $T = 25^\circ C$) lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU non irradiés ($f_a = 0$) [12] et amorphes ($f_a = 1$, Kr 840 MeV).

L'ordre partiel par rapport à la concentration en protons est estimé à $0,34 \pm 0,01$ à $25^\circ C$, valeur similaire à celle obtenue lors de l'étude des solides non irradiés ($n = 0,37 \pm 0,01$) [12]. Ce résultat traduit une faible influence de l'irradiation sur ce paramètre. D'une manière générale, les valeurs de n reportées dans la littérature [7,22], directement liées à la concentration en complexe activé formé à la surface du solide lors du processus de dissolution, sont inférieures à l'unité pour les phases minérales. Ces valeurs semblent indiquer que le processus de dissolution ne se déroule qu'en une seule étape et que la dissolution du solide correspond à un phénomène contrôlé par des réactions de surface et non par des phénomènes de transport.

La constante de vitesse apparente de dissolution à pH nul $k'_{25^{\circ}\text{C}}$ est estimée à $(7,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour l'échantillon de β -PDTU totalement amorphe tandis qu'elle est de $(6,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ dans le cas des solutions solides non irradiées [12]. Cette augmentation significative d'environ deux ordres de grandeur est en très bon accord avec celle déjà signalée dans ce mémoire (paragraphe IV.3.1.1.).

Les résultats obtenus ont permis d'estimer par extrapolation la valeur du taux de lixiviation normalisé pour le β -PDTU de fraction amorphe $f_a = 1$ à pH = 7 à 25°C. Celle-ci s'élève à $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Elle est estimée à $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour le β -PDTU non irradié.

IV.3.1.4. Influence de la fraction amorphe sur l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution

La dissolution des échantillons frittés correspondant à un phénomène thermiquement activé, le taux de lixiviation normalisé du β -PDTU peut être décrit en fonction de la température par une loi d'Arrhenius simple (49). La détermination des vitesses de dissolution a donc été entreprise dans différentes conditions (pH, température) de manière à accéder à l'énergie d'activation de la réaction de dissolution pour différentes fractions amorphes. Pour ce faire, des échantillons irradiés avec des ions Kr 840 MeV ou S 410 MeV ont été lixiviés en milieu HNO_3 10^{-1}M à différentes températures (25°C, 53°C, 70°C, 90°C).

Comme pour les échantillons non irradiés, la température présente une influence très importante sur la vitesse de dissolution des échantillons, comme en témoignent les taux de lixiviations normalisés ainsi que le rapport $\rho = R_L / R_L^{\text{non irradié}}$ (Tableaux 23 et 24). Il apparaît que, pour les grandes fractions amorphes pour lesquelles le phénomène est exacerbé, la valeur de ρ est d'autant plus importante que la température est faible (Figure 74). En effet, lorsque la température augmente, la contribution de la fraction amorphe sur la vitesse globale de dissolution du matériau diminue au profit de la température. La différence entre R_L^{amorphe} et $R_L^{\text{non irradié}}$ est alors moins perceptible à haute température.

Les valeurs des rapports $R_L^{\text{amorphe}} / R_L^{\text{non irradié}}$ présentés dans la Figure 74 correspondent aux pentes obtenues lors de l'ajustement des points expérimentaux réalisé au paragraphe IV.3.1.1. avec la relation exponentielle (54). Ce calcul incluant toutes les fractions amorphes intermédiaires, il conduit à des valeurs de $R_L^{\text{amorphe}} / R_L^{\text{non irradié}}$ plus précises.

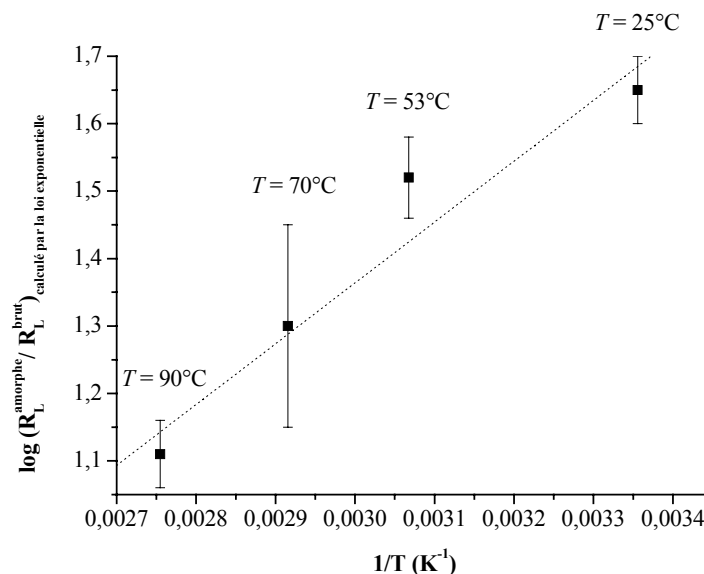


Figure 74. Variation de la pente obtenue lors de l'ajustement des valeurs expérimentales par la relation (54) en fonction de l'inverse de la température.

Si l'on convertit le logarithme décimal en logarithme népérien et moyennant l'hypothèse que le facteur de fréquence est identique quelle que soit la fraction amorphe, la loi d'Arrhénius permet d'estimer la différence entre les énergies d'activation du processus de dissolution pour l'échantillon non irradié et l'échantillon amorphe. En première approche, la fraction amorphe a donc une influence sur l'énergie d'activation du processus de dissolution : E_a^{amorphe} est inférieure de 17 kJ.mol^{-1} à celle du β -PDTU non irradié, estimée à $48 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [12]. Cependant, des études complémentaires nuancent cette première conclusion (Figure 75). A l'exception des échantillons totalement amorphisés, pour laquelle la valeur de l'énergie d'activation décroît jusqu'à 17 kJ.mol^{-1} , les valeurs d'énergie d'activation obtenues sont comparables pour les différentes fractions amorphes étudiées. La fraction amorphe a donc une influence très faible sur l'énergie d'activation.

La nette diminution de l'énergie d'activation observée pour $f_a = 1$ peut être corrélée à une saturation rapide du lixiviat. En effet, la dissolution étant plus rapide pour des fractions amorphes voisines de l'unité, les conditions de saturation du milieu sont atteintes plus rapidement, dès les premiers jours de lixiviation. Ce phénomène étant beaucoup plus marqué à faible température, on ne peut donc pas exclure une sous-estimation de l'énergie d'activation pour cette catégorie d'échantillons. L'énergie d'activation obtenue est d'ailleurs proche des valeurs associées à une réaction contrôlée par la diffusion usuellement voisines de 20 kJ.mol^{-1} .

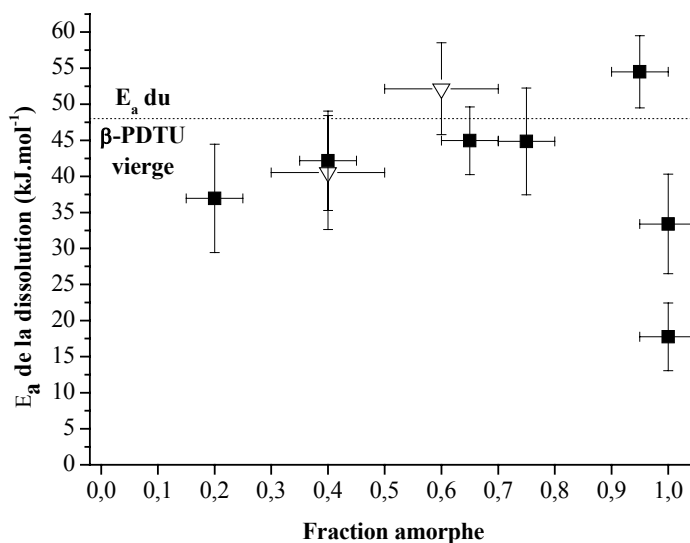


Figure 75. Variation de l'énergie d'activation du processus de dissolution obtenue par la loi d'Arrhenius en fonction de la fraction amorphe, pour des échantillons irradiés (■ : Kr 840 MeV ; ▽ : S 410 MeV) puis lixiviés (HNO_3 10^{-1}M).

Notons pour finir qu'aucune différence de comportement n'est observée entre les échantillons frittés irradiés sous faisceaux d'ions krypton et sous faisceaux d'ions soufre confirmant l'absence d'influence de la nature de l'irradiation sur la cinétique de dissolution.

IV.3.1.5. Influence de la fraction amorphe sur l'effet des ions complexants sur la vitesse de dissolution

La plupart des tests de lixiviation présentés jusqu'alors ont été réalisés en milieu nitrique. Toutefois, la présence d'espèces complexantes peut modifier la vitesse de dissolution normalisée du matériau par le biais de réactions secondaires. Ce phénomène a déjà été observé sur certains solides tels que l'oxyde $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ pour lequel la valeur du $R_L(\text{U})$ était sensiblement dépendante de l'électrolyte [27] notamment en raison de l'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle. Dans le cas du β -PDT et des solutions solides associées, les expériences antérieures menées dans plusieurs milieux (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 ...) ont montré une faible influence de la concentration des espèces en solution. Toutefois, l'amorphisation et la fragilisation consécutive du matériau pourrait conduire à une modification de la résistance de l'altération en présence d'agents complexants. Afin de s'en assurer, des tests de lixiviation complémentaires ont été effectués en milieu sulfurique et chlorhydrique. Ils ont conduit aux résultats reportés dans le Tableau 26.

Tableau 26. Taux de lixiviation normalisés $R_L(\text{Th})$ et $R_L(\text{U})$ (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU amorphes ($f_a = 1$, Kr 840 MeV) dans différents milieux.

f_a	pH	$T(^{\circ}\text{C})$	Milieu	$R_L(i) (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$	
				U	Th
1	1	25	HNO ₃	$(2,3 \pm 0,2).10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,3).10^{-3}$
			H ₂ SO ₄	$(7,7 \pm 0,8).10^{-4}$	$(7,8 \pm 1,1).10^{-4}$
	1	53	HNO ₃	$(3,1 \pm 0,3).10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,7).10^{-3}$
			H ₂ SO ₄	$(4,1 \pm 0,2).10^{-3}$	---
	1	70	HNO ₃	$(5,7 \pm 0,3).10^{-3}$	---
			H ₂ SO ₄	$(6,7 \pm 0,9).10^{-3}$	$(6,9 \pm 0,8).10^{-3}$
			HCl	$(3,9 \pm 0,6).10^{-3}$	$(5,7 \pm 1,1).10^{-3}$
	1	90	HNO ₃	$(9,9 \pm 1,0).10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,2).10^{-2}$
			H ₂ SO ₄	$(2,4 \pm 0,1).10^{-2}$	$(2,7 \pm 0,4).10^{-2}$
	2	70	H ₂ SO ₄	$(1,4 \pm 0,3).10^{-3}$	---
0,6	1	70	HNO ₃	$(5,9 \pm 0,5).10^{-3}$	---
			H ₂ SO ₄	$(3,0 \pm 0,3).10^{-3}$	---
			HCl	$(2,0 \pm 0,5).10^{-3}$	---

Les taux de lixiviation normalisés sont similaires dans les différents milieux étudiés et pour les deux fractions amorphes considérées. Comme cela avait été observé lors de l'étude du β -PDTU non irradié, le caractère plus ou moins complexant d'ions présents en solution vis-à-vis du thorium et de l'uranium ne paraît pas influencer de manière notable la durabilité chimique du matériau y compris en présence de zones amorphes. Comme dans le cas des solides non irradiés, la sensibilité à l'électrolyte semble être compensée par la forte affinité des ions phosphate pour l'uranium et /ou le thorium (Tableau 27).

Tableau 27. Valeurs des constantes de complexation des ions Th^{4+} , U^{4+} et UO_2^{2+} par les ions nitrate, chlorure, sulfate, hydrogénosulfate, phosphate et hydrogénophosphate.

	$\log \beta_1^*$					
	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻
Th ⁴⁺ [28,29]	0,67	0,25	$3,3 \pm 0,1$	N.C.	N.C.	15,7
U ⁴⁺ [30]	$1,47 \pm 0,13$	$1,72 \pm 0,13$	$3,8 \pm 0,1$	$2,41 \pm 0,05$	N.C.	N.C.
UO ₂ ²⁺ [30]	$0,30 \pm 0,15$	$0,17 \pm 0,02$	$1,85 \pm 0,10$	$0,88 \pm 0,06$	$13,23 \pm 0,15$	$7,24 \pm 0,26$

* Si l'on considère un cation M^{n+} et un anion B^{m-} , la constante β_1 correspond à l'équilibre : $M^{n+} + B^{m-} \rightleftharpoons MB^{(n-m)+}$

N.C. : valeur non connue

IV.3.2. Influence de la nature (électronique ou nucléaire) du Transfert d'Énergie Linéique sur la durabilité chimique

Par nature, les dépôts d'énergie de type nucléaire et électronique engendrent des dégâts selon des processus différents : un ion de faible énergie, pour lequel les processus nucléaires sont importants, va conduire à la formation de cascades de défauts aboutissant à une altération « uniforme » du matériau. Inversement, les interactions de type électronique conduisent à la formation de cylindres de défauts, appelés traces : les défauts ont une répartition homogène à l'intérieur de la trace mais, hors de ce cylindre, le matériau demeure indemne. Il est donc envisageable que la différence de mécanisme de dissipation d'énergie dans le matériau puisse modifier *a posteriori* la durabilité chimique du matériau. Des échantillons préalablement irradiés avec différents TEL ont donc été soumis à des tests de lixiviation afin d'étudier les éventuelles variations de la vitesse de dissolution selon la nature du TEL.

Les lixiviations détaillées jusqu'à présent avaient été réalisées sur des échantillons irradiés sous faisceau d'ions de haute énergie (Kr 840 MeV et S 410 MeV) pour lesquels le dépôt d'énergie est principalement de nature électronique. D'autres échantillons ont été irradiés sous faisceau d'ions Au de 4 MeV. Dans ces conditions, la contribution nucléaire du TEL est équivalente à la contribution électronique (elles atteignent respectivement de 2,5 et 2,6 MeV.μm⁻¹). Ces échantillons ont ensuite été lixiviés, ce qui a permis d'évaluer l'influence de la nature du dépôt d'énergie (électronique pur ou électronique/nucléaire) sur la dépendance entre la fraction amorphe et le taux de lixiviation normalisé. Les variations du taux de lixiviation normalisé en fonction de la fraction amorphe et de la fluence sont reportées dans la Figure 76.

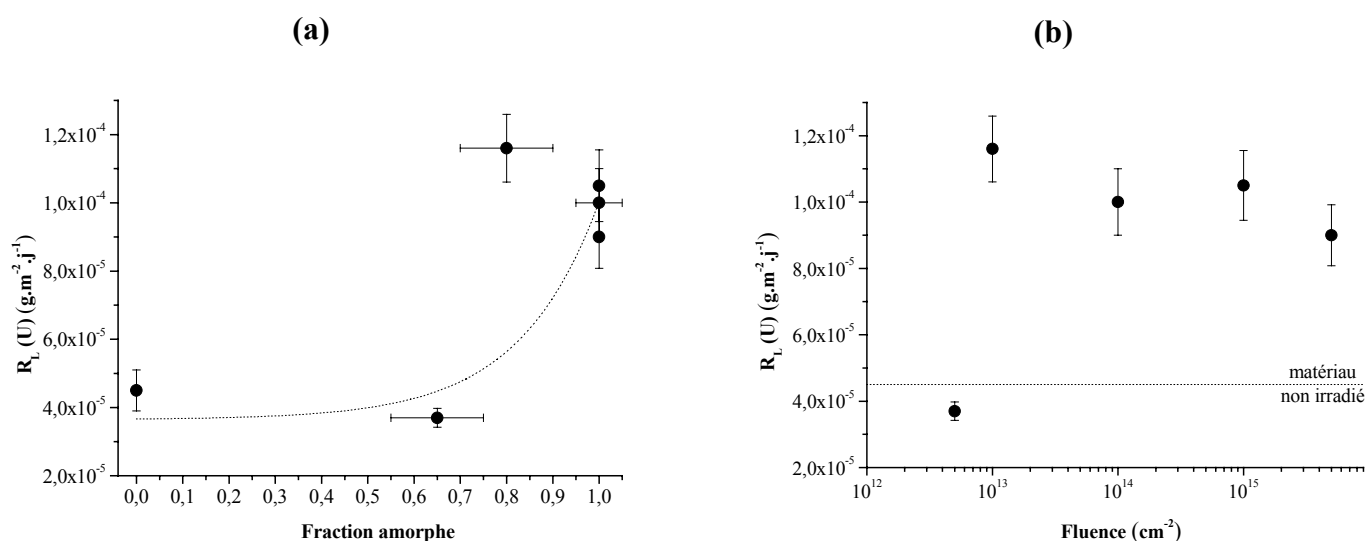


Figure 76. Variation du taux de lixiviation normalisé d'échantillons de β -PDTU irradiés sous faisceau d'ions Au 4 MeV en fonction de la fraction amorphe (a) ou de la fluence (b).

D'après la Figure 76(a), la vitesse de dissolution normalisée dépend de la fraction amorphe du matériau lixivié selon une loi exponentielle du même type que celle proposée dans le cas de l'endommagement purement électronique. Cependant, la valeur du rapport $R_L^{\text{amorphe}} / R_L^{\text{non irradié}}$ obtenu est plus faible pour un endommagement nucléaire (2,9 dans HNO_3 10^{-1}M et pour $T = 25^\circ\text{C}$) que dans le cas du dépôt d'énergie électronique (22 dans les mêmes conditions). En effet, les taux de lixiviation normalisés déterminés expérimentalement dans HNO_3 10^{-1}M à 25°C sont de $9.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour le β -PDTU totalement amorphisé par les effets conjoints des chocs balistiques et des ionisations (Au 4 MeV) et de $2,3.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour le β -PDTU totalement amorphisé principalement par des processus d'excitations électroniques (Kr 840 MeV). Ainsi, pour une même fraction amorphe, un échantillon altéré par dépôt d'énergie purement électronique présente une plus grande sensibilité à la lixiviation qu'un échantillon altéré par dépôt d'énergie présentant une composante nucléaire. Cette observation nous amène à considérer une nouvelle fois l'hypothèse d'une altération à deux niveaux. Le premier niveau, observé par DRX correspondrait à une amorphisation du réseau cristallin. Les deux échantillons concernés ont, de ce point de vue, atteint le même degré d'amorphisation ($f_a = 1$). Le second est mis en évidence par les tests de durabilité chimique. Les deux échantillons ne présentent alors pas le même comportement, traduisant ainsi une inégalité d'altération de leurs liaisons chimiques. Le dépôt d'énergie purement électronique affaiblit davantage les liaisons puisque le taux de lixiviation normalisé après irradiation est plus élevé, ce qui facilite le départ des éléments du solide vers la solution.

La Figure 76(b) souligne l'absence d'effet de la fluence au delà d'une valeur limite d'amorphisation égale à $5.10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Les échantillons de fraction amorphe égale à l'unité ont donc un comportement similaire lors de la dissolution, quelle que soit la fluence d'irradiation à laquelle ils ont été soumis (10^{14} , 10^{15} et $5.10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Il n'y a donc *a priori* pas d'effet secondaire d'irradiation sur le comportement du matériau complètement amorphisé, ni de phénomène de recuit sous faisceau d'ions Au.

IV.3.3. Influence du recuit thermique sur la durabilité chimique

Dans le paragraphe III.4, nous avons montré, au moyen d'analyses par DRX, qu'il était possible de recuire des échantillons de β -PDT préalablement amorphisés sous faisceau d'ions. Le solide présente en effet une capacité à « cicatriser », c'est-à-dire recouvrir un état cristallin identique à celui qu'il présentait avant irradiation, sous l'effet d'une augmentation de température. Dans l'hypothèse d'une altération cristalline dissociée de l'altération des liaisons chimiques, il est légitime de se demander si cette « cicatrisation » ne concerne que le niveau cristallin ou si elle permet de recouvrer les propriétés chimiques de la céramique avant

irradiation. Le matériau obtenu à l'issue de ce traitement thermique, s'il présente la même structure cristalline que l'échantillon non irradié, peut présenter un comportement sensiblement différent lors des tests de lixiviation. Plusieurs expériences de lixiviations ont donc été menées sur des échantillons préalablement amorphisés ($f_a = 1$) puis recuits au moyen d'un traitement thermique effectué à 750°C pendant 15 heures (f_a ramenée à 0). Les résultats sont reportés dans le Tableau 28.

Tableau 28. Taux de lixiviation normalisés $R_L(U)$ (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) lors de la dissolution en milieu nitrique ($10^{-1}M$) du β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $2.10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $f_a = 1$) puis recuit par traitement thermique (750°C, 15 h) à différentes températures.

T (°C)	non irradié ($f_a = 0$)	Irradié ($f_a = 1$)	irradié puis recuit ($f_a = 0$)
25	$(4,5 \pm 0,6).10^{-5}$	$(2,3 \pm 0,3).10^{-3}$	$(3,4 \pm 0,7).10^{-5}$
70	$(2,8 \pm 0,3).10^{-4}$	$(5,7 \pm 0,3).10^{-3}$	$(3,3 \pm 0,7).10^{-4}$
90	$(7,0 \pm 0,2).10^{-4}$	$(9,9 \pm 1,0).10^{-3}$	$(6,8 \pm 0,3).10^{-4}$

Les valeurs de R_L présentées dans ce tableau ont été déterminées en considérant une surface spécifique des échantillons recuits d'environ $0,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Faute d'une quantité suffisante de phase irradiée puis recuite, cette valeur n'a pu être mesurée avec précision, ce qui conduit à une incertitude associée aux taux de lixiviation nettement supérieure à l'incertitude analytique indiquée dans ce tableau. Il apparaît néanmoins que le recuit thermique modifie significativement le taux de lixiviation normalisé du β -PDTU irradié. Les échantillons « recristallisés » par recuit thermique présentent des vitesses de lixiviation comparables à celles des échantillons non irradiés. L'échantillon recuit a retrouvé une structure cristalline similaire à sa structure initiale. La cicatrization structurale mise en évidence par des analyses DRX (paragraphe III.4.) permet donc de retrouver la résistance initiale vis-à-vis de la dissolution. Cette observation devra être confirmée par de nouveaux tests de lixiviation couplés à des mesures précises de la surface spécifique.

D'après ces résultats, l'énergie d'activation du processus de dissolution est estimée à $38 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour des échantillons recuits, valeur cohérente avec celles obtenues dans le cadre de la dissolution d'un échantillon de β -PDTU.

L'étude cinétique relative à la durabilité chimique du β -PDT irradié a permis de mettre en évidence une influence certaine de la fraction amorphe sur la vitesse de dissolution du matériau. Le rapport $\rho = R_L^{\text{amorphe}}/R_L^{\text{non irradié}}$ est compris entre 14 et 51 pour toutes les températures étudiées lors des tests de lixiviation menés dans HNO_3 10^{-1}M . Le choix empirique d'une variation exponentielle du taux de lixiviation normalisé R_L avec la fraction amorphe peut être expliqué par l'hypothèse de l'amorphisation à deux niveaux, déjà évoquée au chapitre III du manuscrit.

L'amorphisation induit des vitesses de dissolution normalisées plus élevées que pour le matériau non irradié, ce qui se traduit par un raccourcissement du temps requis pour atteindre les conditions de saturation. Le régime incongruent de dissolution, qui intervient plus rapidement dans le cas des échantillons amorphisés, conduit à une précipitation des actinides plus rapide au sein de phase(s) néoformée(s) agissant dans un second temps comme une barrière diffusive. Dans ces conditions, l'étude de ces phases présente un intérêt capital dans le cadre de l'évaluation du comportement à long terme du β -PDT comme matrice d'immobilisation des actinides. Elle fait l'objet de la partie suivante.

En revanche, ni l'ordre partiel par rapport au proton ($n = 0,34 \pm 0,01$ pour $f_a = 1$ contre $n = 0,37 \pm 0,01$ dans le cas du matériau non irradié), ni l'énergie d'activation du processus de dissolution ($48 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour toutes les fractions amorphes, valeur voisine de celle obtenue dans le cas du composé non irradié), ni l'effet des ions complexants ne paraissent fondamentalement modifiés par l'amorphisation du matériau.

Le TEL est le second paramètre de l'irradiation influençant la vitesse de dissolution du matériau. Lorsqu'il est de nature purement électronique, les échantillons présentent une sensibilité accrue à la lixiviation par rapport à ceux, de même fraction amorphe, issus d'une irradiation présentant un TEL mi-électronique, mi-nucléaire.

IV.4. Influence de l'irradiation sous faisceaux d'ions sur la durabilité chimique du β -PDT : aspect thermodynamique

Les études précédentes ont montré qu'une diminution du pH, une augmentation de la température ou de la fraction amorphe accéléreraient le phénomène d'incongrue de la dissolution. La précipitation du thorium sous forme d'une phase néoformée se formant à la surface du solide, s'accompagne d'une diminution progressive de la vitesse de dissolution normalisée $R_L(U)$ traduisant la présence de phénomènes diffusifs, comme en témoigne la Figure 77. Dans ces conditions, la valeur de $R_L(U)$ tend vers zéro à très longue échéance.

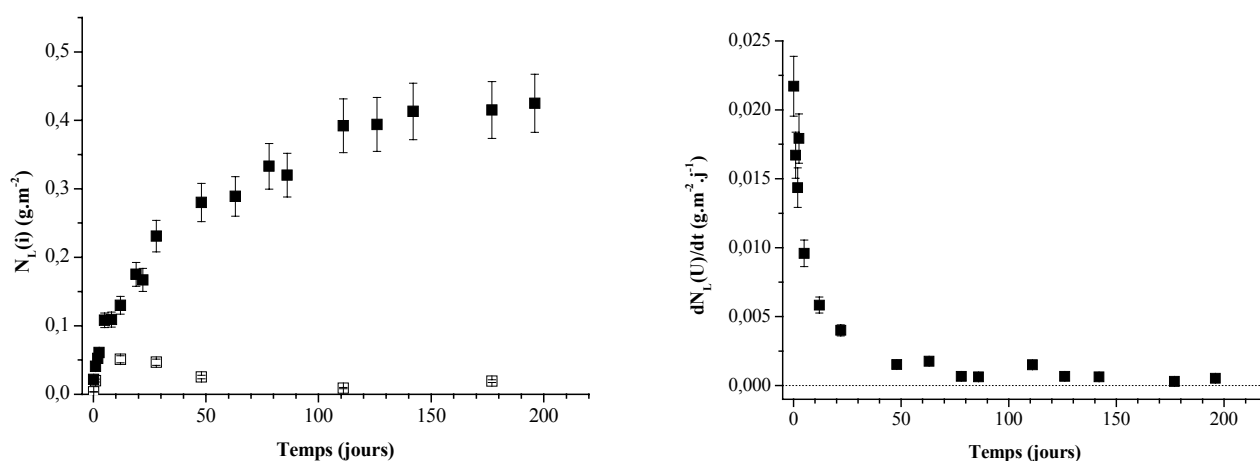


Figure 77. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ (■) et $N_L(Th)$ (□) et de la dérivée $dN_L(U)/dt$ lors de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU irradiés ($\text{Kr } 840 \text{ MeV}$, 10^{13} cm^{-2}) puis altérés ($\text{HNO}_3 \text{ } 10^{-1} \text{ M}$, $T=90^\circ\text{C}$).

Afin d'étudier et de caractériser cette phase néoformée, des échantillons préalablement amorphisés ont été placés pour de longues durées dans plusieurs milieux agressifs destinés à accélérer la formation (température élevée, faible pH,...). Ils ont ensuite été observés par Microscopie Electronique à Balayage de manière à caractériser les éventuelles phases formées.

IV.4.1. Caractérisation de la phase néoformée lors de la saturation du lixiviat

Les échantillons frittés de β -PDTU, dont les courbes de dissolution présentent un ralentissement voire un arrêt du relâchement en thorium et, corrélativement, un infléchissement du relâchement en uranium, présentent en surface une couche néoformée aisément observable.

Les observations par MEB réalisées sur ces échantillons mettent clairement en évidence les différents stades de l'altération du β -PDTU en milieu aqueux (de la Figure 78 à la Figure 81).

La première étape consiste en une altération préférentielle du solide au niveau des joints de grains, lesquels constituent les points de fragilité du matériau. Ce phénomène conduit à un déchaussement des grains à la surface de l'échantillon, visible sur la Figure 78 (la zone (1) du cliché (b) illustre ce déchaussement).

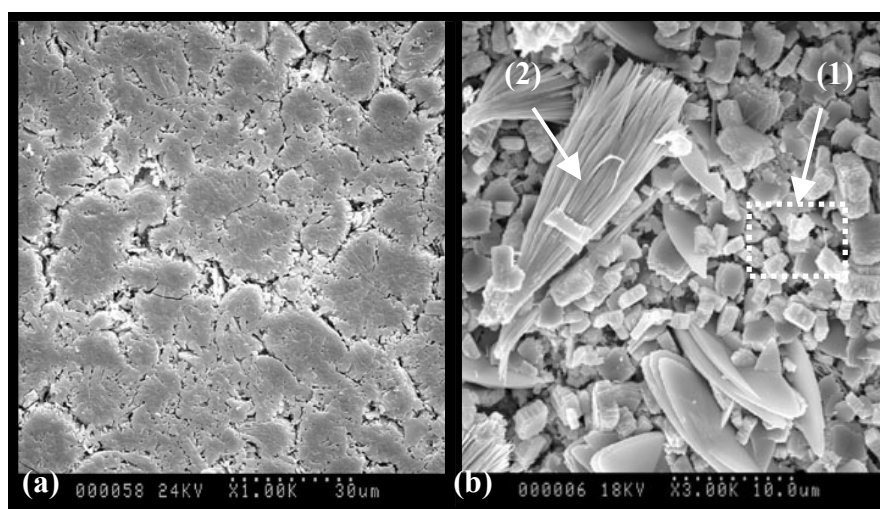


Figure 78. Observations par MEB de la surface d'un échantillon fritté irradié ($Kr\ 840\ MeV$, $2.10^{13}\ cm^{-2}$, $f_a = 1$) puis altéré ($HNO_3\ 10^{-1}M$, $T = 90^\circ C$) pendant $t = 135$ jours (a) et $t = 350$ jours (b).

L'étape suivante correspond à la formation d'une phase amorphe (très probablement gélatineuse), visible sur les clichés de la Figure 79. Son dessèchement lors de la mise sous vide de l'échantillon préalablement à l'observation conduit à une morphologie filaire évoquant une « toile d'araignée ». Cette phase, très instable sous vide car fortement hydratée, s'est avérée particulièrement délicate à analyser (en particulier par MASE).

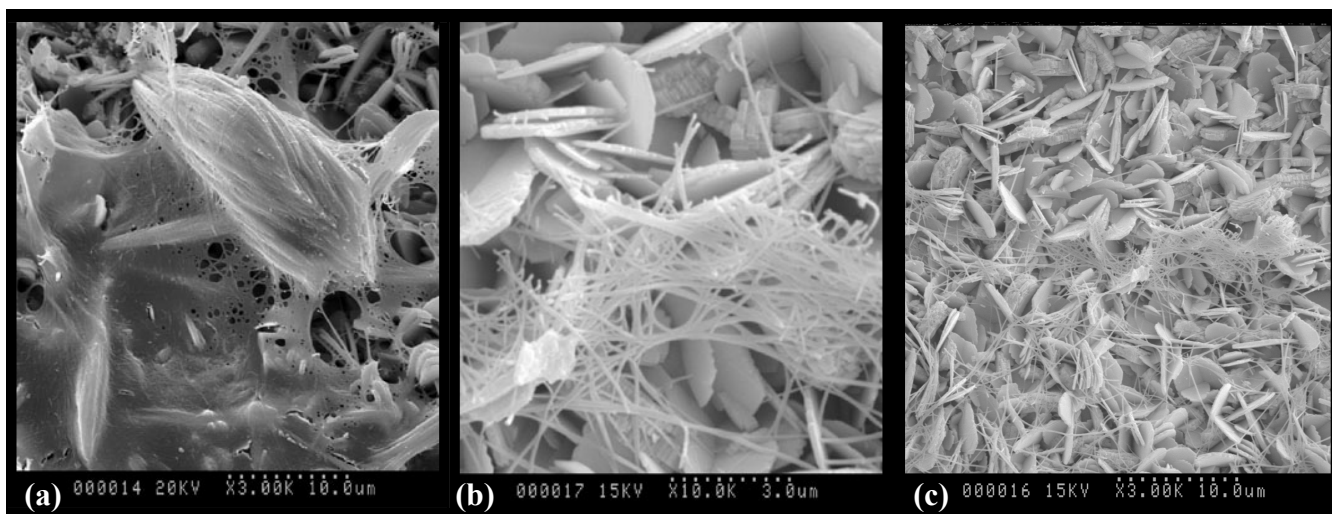


Figure 79. Observations par MEB de la surface d'un échantillon fritté irradié ($Kr\ 840\ MeV$, $10^{13}\ cm^{-2}$, $f_a = 0,8$) puis altéré ($HNO_3\ 10^{-1}M$, $T = 90^\circ C$, $t = 450$ jours).

Cette phase amorphe précède la formation d'une phase cristalline dont les cristaux ovoïdaux sont observables sur les clichés 78(b) et 78(c). Cette phase sera identifiée par la suite comme étant du PHPTH ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$).

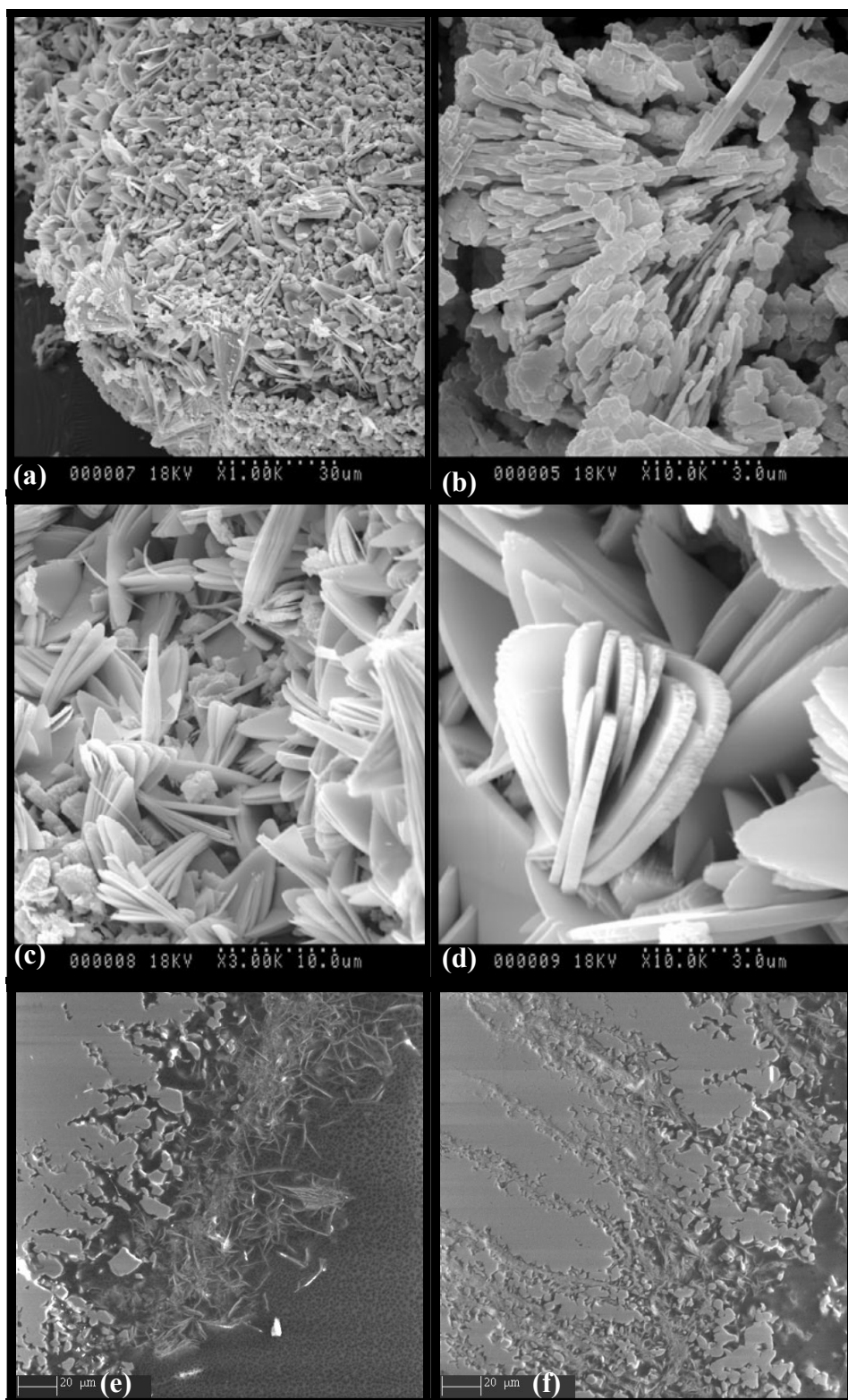


Figure 80. Observations par MEB (a, b, c, d) et observation en mode BSE (e, f) de la surface d'un échantillon fritté irradié ($\text{Kr } 840 \text{ MeV}$, 10^{13} cm^{-2} , $f_a = 1$) puis altéré ($\text{HNO}_3 \text{ } 10^{-1} \text{ M}$, $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 800 \text{ jours}$).

Lorsque la durée de contact entre le solide et le lixiviat est suffisamment importante, ces cristaux finissent par recouvrir totalement la surface de l'échantillon (Figure 80(a)). Ils se présentent sous forme lamellaire, illustrant l'une des caractéristiques de la structure feuilletée du PHPTH [31] (Figures 80(c) et 80(d)) et forment des amas en forme de roses des sables d'une dizaine de micromètres. Cette morphologie n'est pas sans rappeler celle reportée lors de la préparation du PHPTH en conditions de saturation (paragraphe II.1.2.).

Par ailleurs, les micrographies en mode d'électrons rétrodiffusés (mode BSE) présentées sur les Figures 80(e) et 80(f) montrent nettement que la précipitation intervient à la surface des échantillons mais également au sein des fissures éventuelles. Cette précipitation conduit très rapidement à une couche protectrice et qui peut être corrélée au ralentissement du relâchement de l'uranium dans le lixiviat, suite à des phénomènes diffusifs.

Comme cela avait été mentionné pour l'aspect cinétique de la dissolution, la nature du faisceau d'ions utilisé pour l'irradiation ne présente pas non plus d'effet sur la nature de la phase néoformée (micrographies reportées sur la Figure 81, correspondant à des échantillons irradiés par des ions soufre de 410 MeV). En effet, la phase néoformée obtenue est identique quel que soit le faisceau d'ions utilisé pour amorphiser le matériau.

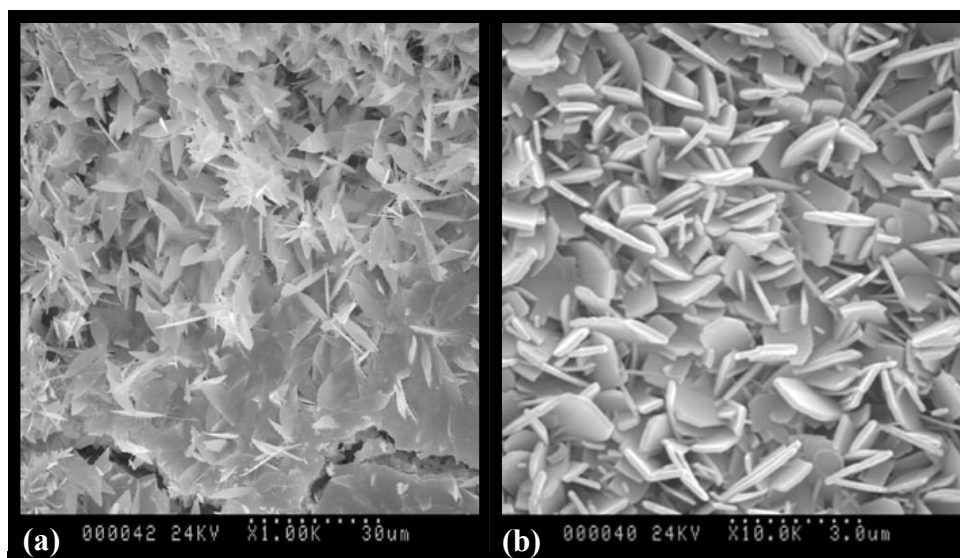


Figure 81. Observations par MEB de la surface d'un échantillon fritté irradié ($S\ 410\ MeV$, $5.10^{13}\ cm^{-2}$, $f_a = 0,6$) puis altéré ($HNO_3\ 10^{-1}M$, $T = 90^\circ C$, $t = 450\ jours$).

De manière à mettre en évidence d'éventuels phénomènes de ségrégation entre le thorium et l'uranium lors de la précipitation de la phase néoformée, des cartographies en mode X-EDS de la surface d'un échantillon fritté irradié puis lixivié ont été réalisées (Figure 82). Elles ont mis en exergue un très net appauvrissement en uranium par rapport au thorium dans la phase néoformée. Ce phénomène a déjà été observé sur des échantillons non irradiés de β -PDTU dans

le cadre de la thèse de N. Clavier [12]. Il trouve son origine dans les différences de propriétés d'oxydoréduction existant entre les deux actinides.

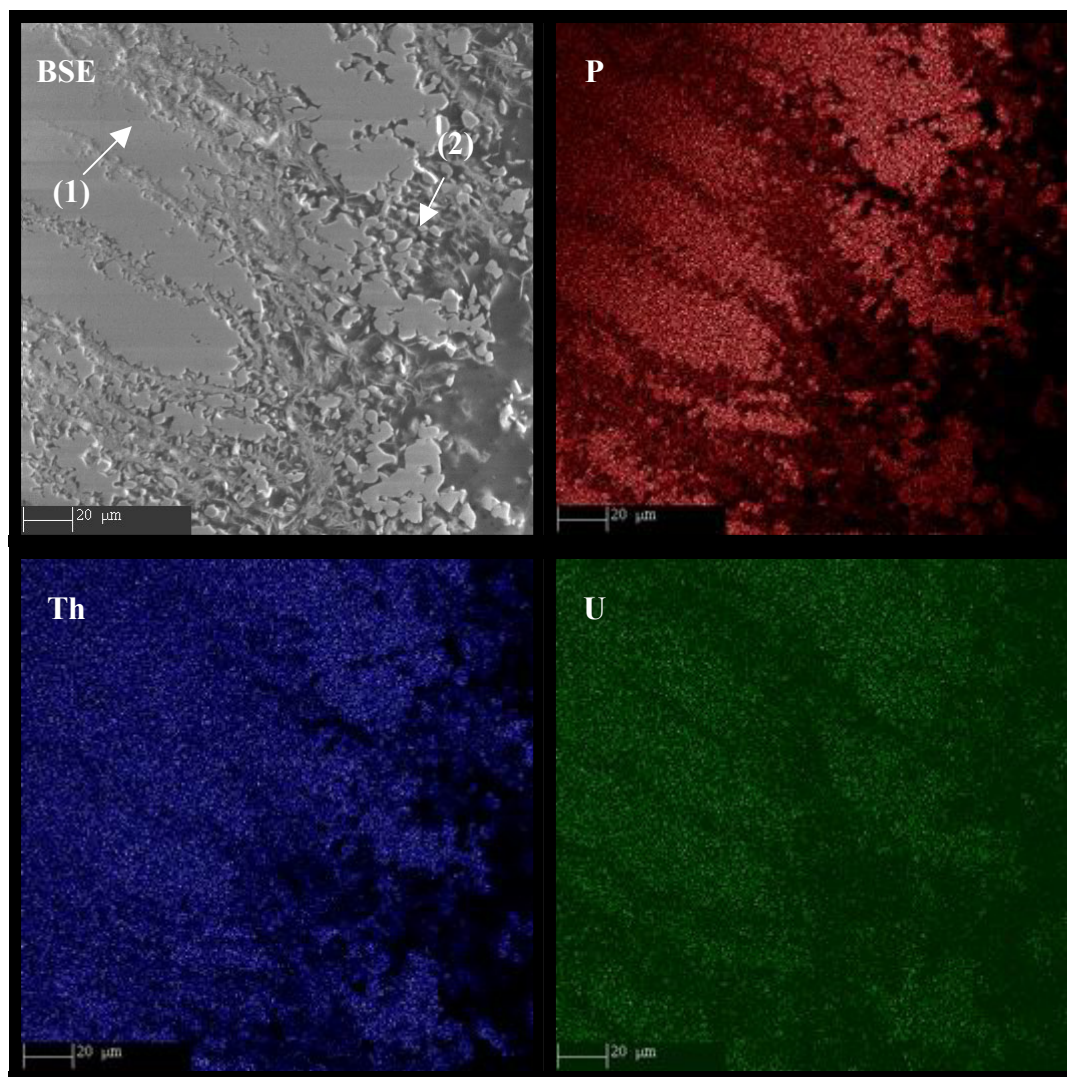


Figure 82. Cartographies en mode BSE et en mode X-EDS de la surface d'un échantillon fritté de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, 10^{13} cm^{-2} , $f_a = 1$) puis altéré (HNO_3 10^{-1} M , $T = 90^\circ \text{C}$, $t = 400$ jours).

Ce phénomène a été confirmé au moyen de microanalyses par sonde électronique (Tableau 29), permettant de déterminer la composition chimique en différents points de l'échantillon. Ces résultats permettent de confirmer d'une part la stœchiométrie de la phase précipitée à la surface de l'échantillon. Le rapport molaire (Th+U)/P s'établit à 2/3, ce qui est en parfait accord avec la formulation pressentie de PHPTH. D'autre part, le rapport U/(Th+U) passe de 0,08 dans l'échantillon à moins de 0,005 dans la phase néoformée, confirmant l'appauvrissement en uranium observé sur les clichés en mode X-EDS.

Tableau 29. Résultats de MASE dans les régions (1) et (2) pour l'échantillon de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, 10^{13} cm^{-2} , $f_a = 1$) puis altéré (HNO_3 10^{-1} M , $T = 90^\circ \text{C}$, $t = 800$ jours).

	Intérieur de l'échantillon (1)	Phase néoformée (2)
O (%_{mas.})	$24,9 \pm 0,3$	$24,4 \pm 0,7$
P (%_{mas.})	$12,5 \pm 0,3$	$12,1 \pm 0,7$
Th (%_{mas.})	$57,2 \pm 0,7$	$63,2 \pm 1,3$
U (%_{mas.})	$5,1 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,2$
Rapport molaire (Th+U)/P	$0,66 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,07$
Rapport molaire U/(Th+U)	$0,08 \pm 0,01$	$< 0,005$

La caractérisation de la phase précipitée à la surface des échantillons a été complétée par des expériences de caractérisation par DRX (Figure 83) et spectroscopie μ -Raman (Figure 84). D'après l'ensemble de ces résultats, il a été possible d'identifier la phase néoformée comme étant la forme monohydratée $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. En effet, le diagramme DRX enregistré est identique à celui du PHPTH, tandis que les bandes d'émission observé sur le spectre Raman confirment la présence de groupements phosphate et hydrogénophosphate ($\delta_{\text{hp}}(\text{P-O-(H)})$ située vers 920 cm^{-1}) et l'absence d'entités diphosphate (absence de bande $\nu_s(\text{P-O-P})$ vers 700 cm^{-1}). Dans ces conditions, le mécanisme de dissolution du β -PDT et des solutions solides associées implique la transformation des entités $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en groupements HPO_4^{2-} selon la réaction :



La formation de cette phase reflète clairement le caractère incongruent de la dissolution à travers la précipitation sélective sous forme de PHPTH du thorium dont le passage en solution est alors fortement ralenti voire stoppé. Quant à l'uranium, il demeure en solution suite à son oxydation sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} . Il ne précipite sous forme de $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que beaucoup plus tard dans ces conditions expérimentales.

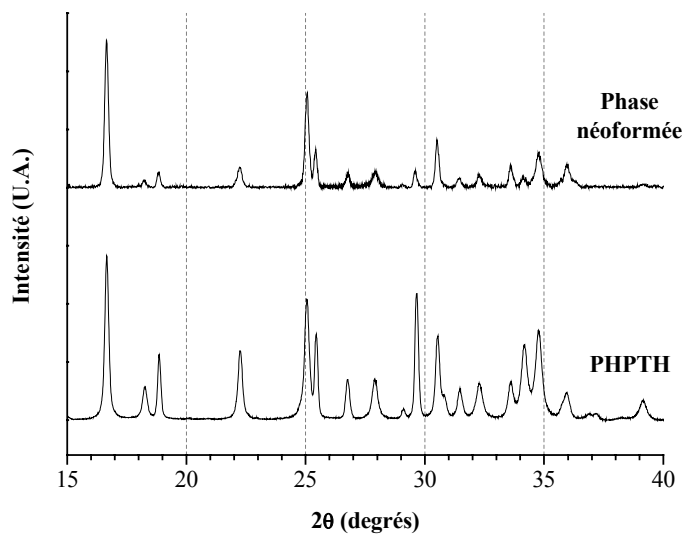


Figure 83. Diagramme DRX de la phase précipitée sur un échantillon irradié (Kr 840 MeV, 10^{13} cm^{-2} , $f_a = 1$) puis altéré (HNO_3 , 10^{-1} M , $T = 90^\circ \text{C}$, $t = 400$ jours).

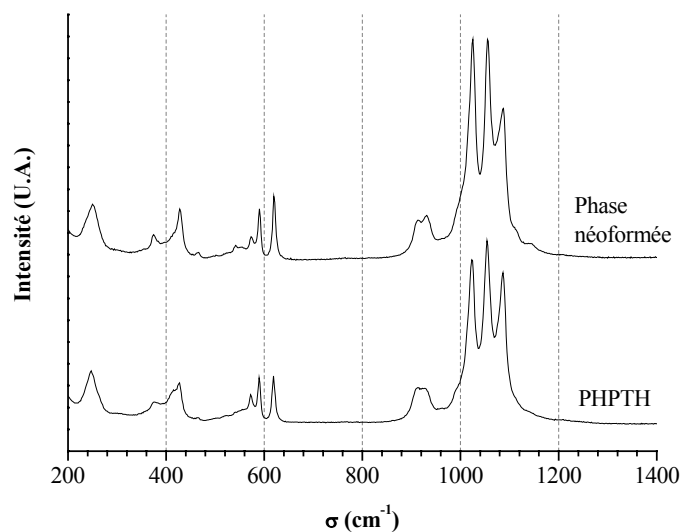
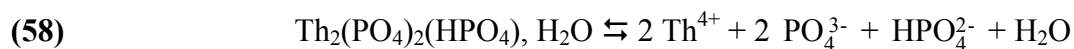


Figure 84. Spectre μ -Raman de la phase précipitée sur un échantillon irradié (Kr 840 MeV, 10^{13} cm^{-2} , $f_a = 1$) puis altéré (HNO_3 , 10^{-1} M , $T = 90^\circ \text{C}$, $t = 400$ jours).

IV.4.2. Détermination du produit de solubilité du PHPTH

Les différentes expériences présentées ci-dessus ayant permis d'identifier avec certitude la phase néoformée, le calcul du produit de solubilité associé a été entrepris afin de le comparer à la valeur calculée à partir des expériences de lixiviation menées sur des échantillons non irradiés.

Lorsque la saturation du lixiviat est atteinte, le produit de solubilité à force ionique nulle $K_{S,0}^\circ$ du PHPTH s'identifie à la constante de l'équilibre suivant :



L'eau jouant le rôle de solvant, la loi d'action de masse conduit à la relation suivante :

$$(59) \quad K_{S,0}^\circ = [\text{Th}^{4+}]^2 [\text{PO}_4^{3-}]^2 [\text{HPO}_4^{2-}] \times (\gamma_{\text{Th}^{4+}})^2 (\gamma_{\text{PO}_4^{3-}})^2 (\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}})$$

où les grandeurs $\gamma_{\text{Th}^{4+}}$, $\gamma_{\text{PO}_4^{3-}}$ et $\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}$ représentent respectivement les coefficients d'activité des espèces Th^{4+} , PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} en solution.

Les différentes méthodes permettant le calcul de ces coefficients d'activité, ainsi que leur domaine de validité, sont présentées dans l'Annexe 4. Lors de ce travail, la méthode de Davies a été utilisée, celle-ci demeurant valable pour des milieux de force ionique allant jusqu'à $0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$.

La détermination des concentrations nécessaires pour mener à bien le calcul de $K_{S,0}^\circ$ a été entreprise à partir de la concentration totale en thorium C_{Th} dans la solution mesurée par ICP-MS, l'appareil utilisé dans le cadre de cette étude ne permettant pas une détermination rapide des concentrations en phosphore dans le lixiviat. En considérant la stœchiométrie du solide initial, laquelle est identique à celle du solide précipité, ainsi que le caractère stœchiométrique de la dissolution dans tous les milieux retenus pour cette étude, la concentration en ions phosphate C_{PO_4} a donc été considérée par rapport à celle déterminée pour le thorium total. La détermination des concentrations des espèces $[\text{Th}^{4+}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$ et $[\text{HPO}_4^{2-}]$ a été réalisée en tenant compte de la spéciation des ions thorium et des ions phosphate dans la solution à l'aide du logiciel CHESS [32] en tenant compte des constantes de complexation reportées en annexe 5. Les valeurs du produit de solubilité, déterminées à 25°C et à 90°C au cours de ce travail sont reportées dans le Tableau 30. Il apparaît clairement que le produit de solubilité du PHPTH est indépendant de la fraction amorphe de l'échantillon. Ce résultat est en parfait accord avec la précipitation du PHPTH lors de la saturation du lixiviat, quelles que soient les conditions d'irradiation préalables. Les valeurs de $K_{S,0}^\circ$ sont parfaitement cohérentes avec celles déterminées sur des échantillons non irradiés lors d'études précédentes [12]. Les valeurs de $K_{S,0}^\circ$ avaient alors été estimées à $-72,7 \pm 0,9$ à 90°C et à $-66,4 \pm 1,1$ à 25°C .

Tableau 30. Détermination du produit de solubilité de $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Milieu	f_a	Concentrations (M)					
		C_{Th}	$[Th^{4+}]$	C_{PO_4}	$[HPO_4^{2-}]$	$[PO_4^{3-}]$	$\log (K_{S,0}^{\circ})^a$
$T = 90^{\circ}C$							
HNO_3 $10^{-1}M$	0	$1,7.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$	$1,2.10^{-12}$	$3,5.10^{-23}$	-72,3
HNO_3 $10^{-1}M$	0,2	$7,9.10^{-5}$	$7,7.10^{-5}$	$1,2.10^{-4}$	$5,2.10^{-12}$	$1,6.10^{-22}$	-69,1
HNO_3 $10^{-1}M$	0,4	$4,5.10^{-5}$	$4,4.10^{-5}$	$6,8.10^{-5}$	$3,0.10^{-12}$	$9,1.10^{-23}$	-70,3
HNO_3 $10^{-1}M$	0,8	$2,3.10^{-5}$	$2,3.10^{-5}$	$3,5.10^{-5}$	$1,6.10^{-12}$	$4,7.10^{-23}$	-71,7
HNO_3 $10^{-1}M$	1	$5,5.10^{-5}$	$5,4.10^{-5}$	$8,3.10^{-5}$	$3,7.10^{-12}$	$1,1.10^{-22}$	-69,9
Valeur moyenne :		$\text{Log } K_{S,0}^{\circ} (90^{\circ}C) = -70,6 \pm 1,3$					
$T = 25^{\circ}C$							
HNO_3 $10^{-1}M$	0	$7,3.10^{-5}$	$6,8.10^{-5}$	$1,1.10^{-4}$	$1,2.10^{-11}$	$2,0.10^{-22}$	-68,7
HNO_3 $10^{-1}M$	1	$8,4.10^{-5}$	$7,8.10^{-5}$	$1,2.10^{-4}$	$1,3.10^{-11}$	$2,2.10^{-22}$	-68,4
HNO_3 $10^{-4}M$	0	$4,0.10^{-7}$	$1,1.10^{-8}$	$6,0.10^{-7}$	$2,6.10^{-11}$	$1,3.10^{-19}$	-64,6
HNO_3 $10^{-4}M$	0,2	$9,7.10^{-9}$	$7,3.10^{-10}$	$1,5.10^{-8}$	$7,3.10^{-12}$	$3,7.10^{-20}$	-68,5
HNO_3 $10^{-4}M$	0,8	$1,2.10^{-8}$	$8,8.10^{-10}$	$1,9.10^{-8}$	$8,5.10^{-12}$	$4,3.10^{-20}$	-68,2
HNO_3 $10^{-4}M$	1	$3,2.10^{-7}$	$8,9.10^{-9}$	$4,9.10^{-7}$	$2,5.10^{-11}$	$1,3.10^{-19}$	-64,7
Valeur moyenne :		$\text{Log } K_{S,0}^{\circ} (25^{\circ}C) = -67,7 \pm 1,7$					

^a Incertitude finale associée à la valeur de $K_{S,0}^\circ$: 5%

La valeur de $\log (K_{S,0}^\circ)$ témoigne de la très faible solubilité du PHPTH. Le phosphate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ présente quant à lui un produit de solubilité égal à $10^{-55,2 \pm 0,8}$. Dans les conditions expérimentales de cette étude, le quotient de réaction $Q_S = [\text{PO}_4^{3-}]^2 [\text{UO}_2^{2+}]^3$ est inférieur au produit de solubilité $K_{S,0}^\circ$. L'uranium (IV) ne précipite donc pas dans nos conditions expérimentales, et la saturation est atteinte beaucoup plus tardivement.

D'après les valeurs du $\log (K_{S,0}^\circ)$ déterminées à 25°C et 90°C , l'enthalpie de précipitation du PHPTH a été estimée à $92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'après la loi de Van t'Hoff :

$$(60) \quad \frac{d \ln K_{S,0}^\circ}{dt} = \frac{A_R H^\circ_{\text{précipitation}}}{RT^2}$$

L'étude présentée dans ce paragraphe avait pour objectif d'étudier la (les) phase(s) néoformée(s) obtenue(s) à saturation du lixiviat lors de la dissolution des solutions solides de β -PDTU préalablement irradiées sous faisceau d'ions. Elle a permis de confirmer la précipitation de PHPTH à la surface des échantillons, comme cela avait été observé lors de la dissolution d'échantillons non irradiés. Les différentes étapes de cette précipitation sont en tout point comparables à celles mises en évidence lors de la dissolution des échantillons non irradiés. En effet, dans un premier temps, les joints de grains constituent les zones d'attaque préférentielles conduisant à un déchaussement des grains sur plusieurs micromètres d'épaisseur. Le passage en solution des ions phosphate, diphosphate et thorium qui s'accompagne de leur transformation en ions hydrogénophosphate, entraîne la formation d'une couche gélatineuse et amorphe à la surface du solide. La présence de cette couche est à l'origine du ralentissement de la dissolution observé lors de l'étude cinétique. La dissolution jusqu'alors congruente, devient finalement incongruente ce qui est cohérent avec la différence de comportement des deux cations tétravalents. Le thorium précipite sous forme d'une phase néoformée, tandis que l'uranium, oxydé sous forme d'ion moléculaire uranyle, est préférentiellement relâché dans le lixiviat (même si des phénomènes de diffusion conduisent au ralentissement de son relâchement). La fraction amorphe de la solution solide lixiviée ne présente donc aucune influence sur les processus thermodynamiques de dissolution puis de précipitation.

La phase néoformée a donc été identifiée comme le PHPTH, phase très peu soluble dont le produit de solubilité, évalué au moyen d'expériences de dissolution sur des solutions solides de β -PDTU, s'établit entre $10^{-70,6 \pm 1,3}$ à 90°C et $10^{-67,7 \pm 1,7}$ à 25°C, valeurs parfaitement cohérentes avec celles reportées pour des échantillons non irradiés. L'enthalpie de précipitation du PHPTH s'établit à 92 kJ.mol⁻¹.

IV.5. Influence de l'irradiation ex situ sous rayonnement γ sur la durabilité chimique du β -PDT

Les résultats présentés jusqu'à présent concernaient la durabilité chimique des échantillons irradiés sous faisceau d'ions. Une étude similaire a été réalisée sur des échantillons irradiés *ex situ* sous rayonnement γ , afin d'étudier les éventuels effets de ce type d'irradiation sur la durabilité chimique du matériau.

Des échantillons de β -PDTU ont été soumis à des irradiations sous rayonnement γ pour différents débits de dose et pour des durées d'exposition variables. La durabilité chimique de ces échantillons a ensuite été étudiée à travers des tests de lixiviation réalisés en milieu nitrique à plusieurs températures (Tableau 31).

Tableau 31. Taux de lixiviation normalisés $R_L(U)$ (en $\text{g.m}^{-2}.\text{J}^{-1}$) relevés lors de la dissolution d'échantillons de β -PDTU non irradié et de β -PDTU préalablement soumis à une irradiation γ puis lixiviés dans HNO_3 10^{-1}M .

<i>T</i> lixiviation (°C)	Sans irradiation	<i>Débit de dose* (kGy.min⁻¹)</i>		
		56,6	56,6	56,6
		<i>Durée de l'irradiation</i>		
		87 heures	99 heures	14 jours
		<i>Dose intégrée (kGy)</i>		
		313	336	1140
25	(4,5 ± 0,6).10 ⁻⁵	(1,1 ± 0,4).10 ⁻⁵	(2,7 ± 0,6).10 ⁻⁵	(2,1 ± 0,1).10 ⁻⁵
53	(1,2 ± 0,1).10 ⁻⁴	(2,5 ± 0,4).10 ⁻⁵	---	---
70	(2,8 ± 0,3).10 ⁻⁴	(8,2 ± 0,4).10 ⁻⁵	---	---
90	(7,0 ± 0,2).10 ⁻⁴	(9,5 ± 0,4).10 ⁻⁴	(3,4 ± 0,1).10 ⁻⁴	(9,6 ± 0,4).10 ⁻⁴

* valeur calculée par rapport à l'eau

Il apparaît clairement que, quelle que soit la dose intégrée, les taux de lixiviation normalisés des échantillons de β -PDTU irradiés sous rayonnement γ sont voisins de ceux obtenus pour les échantillons de β -PDTU non irradiés. Cette observation est à corrélérer avec les résultats reportés dans le paragraphe III.3., selon lesquels l'irradiation de la céramique par rayonnement γ n'entraîne aucune modification structurale perceptible ni par DRX, ni par MEB. L'observation par MEB de la surface des échantillons altérés (Figure 85) a seulement révélé la présence de points de corrosion traduisant un début de l'altération. L'absence de phases secondaires dans ces conditions expérimentales souligne la similitude de comportement des échantillons irradiés et des échantillons vierges : en effet, à 25°C, la dissolution est congruente pendant plusieurs centaines de jours.

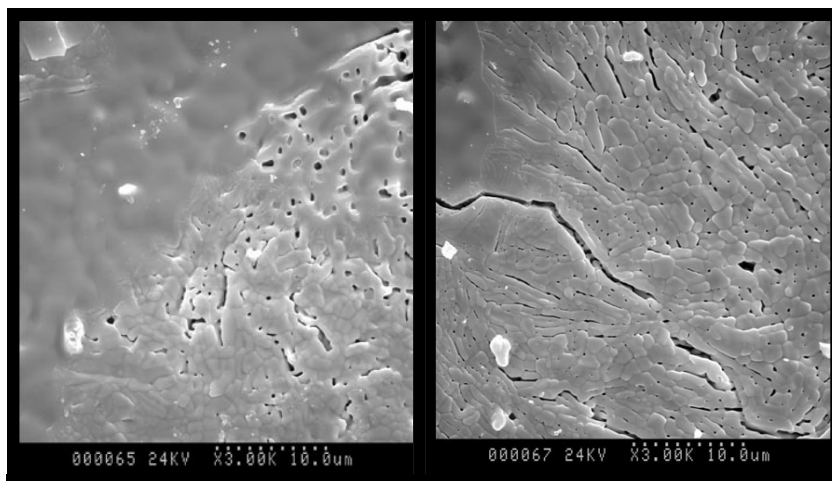


Figure 85. Observation par MEB de la surface d'un échantillon irradié sous rayonnement γ ($56,6 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 14 jours soit une dose intégrée de $1,14 \text{ MGy}$) puis altéré (HNO_3 , 10^{-1} M , $T = 25^\circ \text{C}$, $t = 450 \text{ jours}$).

L'énergie d'activation du processus de dissolution est estimée à $(51 \pm 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Elle apparaît donc comparable à celle relevée dans le cas du matériau vierge, confirmant une fois encore l'absence d'influence de l'irradiation préalable sous rayonnement γ sur la durabilité chimique.

La caractérisation structurale des échantillons de β -PDTU irradiés sous rayonnement γ présentée au chapitre III n'avait mis en évidence aucune modification cristalline du matériau lors de ce type d'irradiation. Les tests de lixiviation réalisés ex-situ sur des échantillons irradiés avant immersion dans le lixiviat soulignent également l'absence d'effet de l'irradiation sur la dissolution du matériau. Ainsi, ni les aspects cinétiques, ni les aspects thermodynamiques ne paraissent modifiés par une telle irradiation, y compris pour de fortes valeurs de doses cumulées (de l'ordre du mégagray).

Les études concernant la résistance à l'altération aqueuse des échantillons de β -PDTU irradiés sous faisceaux d'ions ont mis en évidence une influence significative de la fraction amorphe sur la vitesse de dissolution normalisée du matériau. Quelle que soit la température à laquelle sont effectués les tests de lixiviation, un échantillon de fraction amorphe égale à l'unité présente un taux de lixiviation normalisé environ dix fois plus élevé qu'un échantillon de β -PDTU non irradié et lixivié dans les mêmes conditions expérimentales. Cette étude des propriétés chimiques du matériau irradié apparaît comme complémentaire des études physiques réalisées à l'aide de la DRX au chapitre III. En effet, la fraction amorphe, déterminée par DRX, ne constitue pas l'unique critère d'altération du β -PDT : deux échantillons de même fraction amorphe peuvent se comporter différemment lors de leur dissolution, marquant ainsi des différences de propriétés chimiques. La fraction amorphe définie par DRX traduisant l'état du réseau cristallin, masque les différents degrés d'altération à l'échelle de la liaison chimique, que les tests de lixiviation permettent de révéler. Il s'avère nécessaire d'associer des critères d'altération complémentaires physiques (f_a définie par DRX) et chimiques (R_L) afin de définir de manière plus précise l'état d'altération d'un échantillon irradié.

L'amorphisation, induisant des vitesses de dissolution normalisées plus élevées que pour le matériau non irradié, présente une influence majeure sur le temps requis pour atteindre les conditions de saturation. Le régime incongruent de dissolution, qui intervient plus rapidement dans le cas des échantillons amorphisés, conduit à une rétention des actinides plus rapide au sein d'une phase néoformée, laquelle agit alors comme une barrière diffusive. Ainsi, si l'amorphisation entraîne un relâchement initial plus rapide des actinides dans le lixiviat, elle conduit également à leur rétention plus rapide au sein de phases néoformées. Dans ces conditions, l'étude de ces phases revêt un intérêt capital dans le cadre d'une évaluation du comportement à long terme du β -PDT. Celle-ci fait l'objet du chapitre suivant.

En revanche, ni l'ordre partiel par rapport au proton ($n = 0,34 \pm 0,01$ pour $f_a = 1$ contre $n = 0,37 \pm 0,01$ dans le cas du matériau non irradié), ni l'énergie d'activation du processus de dissolution (voisine pour les fractions amorphes de celle obtenue dans le cas du composé non irradié, à savoir $48 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ne paraissent significativement modifiées par l'amorphisation du matériau.

Si la vitesse de dissolution est sensible à l'irradiation préalable des échantillons, il en est autrement pour les phénomènes d'origine thermodynamique. En effet, les différentes étapes de la précipitation sont en tout point comparables à celles mises en évidence lors de la dissolution des échantillons non irradiés. Le thorium précipite sous forme d'une phase néoformée identifiée comme étant le PHPTH, tandis que l'uranium, oxydé sous forme d'ion uranyle, est préférentiellement relâché dans le lixiviat. La présence de cette couche de surface est à l'origine du ralentissement de la dissolution observé lors de l'étude cinétique. La fraction amorphe de la solution solide lixiviée ne présente donc aucune influence sur les aspects thermodynamiques de la dissolution puis de précipitation. Le produit de solubilité de la phase néoformée, déterminé au moyen d'expériences de dissolution sur des solutions solides de β -PDTU, s'établit entre $10^{-70,6 \pm 1,3}$ à 90°C et $10^{-67,7 \pm 1,7}$ à 25°C, valeurs parfaitement cohérentes avec celles reportées pour des échantillons non irradiés. L'enthalpie de précipitation du PHPTH a été évaluée à 92 kJ.mol⁻¹.

Références bibliographiques

- [1] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3, 107, 1935.
- [2] P. Aagaard, H. Helgeson, *Am. J. Sci.*, 282, 237, 1982.
- [3] H.C. Helgeson, W.M. Murphy, P. Aagaard, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 78, 2405, 1984.
- [4] W. Stumm, G. Furrer, B. Kunz, *Croat. Cem. Acta*, 56, 593, 1983.
- [5] W. Stumm, dans : « *Chemistry of Solid-Water Interface, Processes et the Mineral Water and particule-Water Interface in Natural Systems* », Ed. W. Stumm, J. Wiley Interscience, New-York, 157, 1992.
- [6] L. Chou, R. Wollast, dans : « *The Chemistry of weathering* », Ed. J.I. Drever, Reidel, Dordrecht, 75, 1985.
- [7] L. Chou, R. Wollast, *Am.J. Sci.*, 258, 963, 1985.
- [8] A.C. Lasaga dans : « *Chemical weathering rates of silicate minerals* », Eds. A.C. White, S.L. Brantley, *Rev. Mineral.*, 31, 23, 1983.
- [9] A.C. Lasaga, *J. Geophys. Res.*, 89, 4009, 1984.
- [10] A.C. Lasaga dans : « *Kinetics of geochemical processes* », Ed. A.C. White, R.J. Kirkpatrick, *Rev. Mineral.*, 8, 1, 1981.
- [11] H. Sverdrup, P. Warfvinge dans : « *Chemical weathering rates of silicate minerals* », Eds. A.F. White, S.L. Brantley, *Rev. Mineral.*, 3, 485, 1995.
- [12] N. Clavier, dans : « *Elaboration de Phosphate Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU/Monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique* », Thèse de l'université Paris-Sud-11, IPNO-T-04-15, 2004.
- [13] A.E. Blum, A.C. Lasaga, *Nature*, 331, 431, 1988
- [14] E. Östhols, J. Bruno, I. Grenthe, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 613, 1994.
- [15] G. Furrer, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2193, 1991.
- [16] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 295, 249, 2001.
- [17] J. Carpena, J.R. Kienast, K. Ouzegane, C. Jehanno, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 100, 1237, 1998.
- [18] J.C. Dran, *Solid State Phenomena*, 30-31, 367, 1993.
- [19] P. Trocellier, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 26(2), 113, 2001.
- [20] R.C. Ewing, W.J. Weber, W. Lutze, dans : « *Ceramics : durability and radiation effects* », report CONF-951259, 1995.
- [21] K.B. Helean, dans : « *Zircon dissolution* », Thèse de l'Université du New Mexique, 1998.
- [22] A.C. Thomas, dans « *Etude de la dissolution du Phosphate Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées* », Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO-T-00-09, 2000.
- [23] A.C. Robisson, N. Dacheux, J. Aupiais, *J. Nucl. Mater.*, 306, 134, 2002.

- [24] N. Dacheux, N. Clavier, A.C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Guy, *C.R. Chimie*, 7, 1141, 2004.
- [25] N. Dacheux, dans : « *Chimie des phosphates d'actinides tétravalents. Le PDT en tant que matrice d'immobilisation des actinides* », Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris Sud 11, IPNO-T-02.03, 2002.
- [26] M. Saadi, C. Dion, F. Abraham, *J. Solid St. Chem.*, 150, 72, 2000.
- [27] G. Heisbourg, dans : « *Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}M_xO_2$ ($M=U, Pu$)* », Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO-T-03-09, 2003.
- [28] L.G. Sillén, dans : « *Stability constants of metal-ion complexes* », Special publication n°17, The Chemical Society, Eds. Burlington House (London), 1964.
- [29] B. Fourest, G. Lagarde, J. Perrone, V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *New J. Chem.*, 23, 645, 1999.
- [30] I. Grenthe, dans : « *Chemical Thermodynamics of Uranium* », Eds. H. Wanner & I. Forest, OCDE, North Holland, 1992.
- [31] G. Wallez, N. Clavier, N. Dacheux, M. Quarton, W. Van Beek, *Chem. Mater.*, sous presse, 2005.
- [32] J. Van der Lee, L. de Windt, dans : « *CHESS Tutorial and cookbook* », Rapport technique n°LHM/RD/99/05, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 1999.

V. Influence de l'irradiation *in situ* sur la durabilité chimique : effet de la radiolyse

Les tests de lixiviation présentés dans le chapitre précédent ont tous été réalisés sur des échantillons préalablement irradiés sous faisceau d'ions ou sous rayonnement γ . Ces expériences, dites *ex-situ*, ont permis d'étudier l'effet isolé de l'irradiation sur la résistance du matériau à l'altération. Cependant, dans la perspective de l'utilisation d'une céramique en tant que matrice de confinement des actinides, il est indispensable d'étudier l'effet simultané de l'irradiation et de la lixiviation, situation correspondant à une infiltration d'eau dans le site de stockage. Dans ce but, des tests de lixiviation dits *in situ* ont été entrepris. Ils ont consisté à irradier un échantillon immergé dans un milieu lixiviant (eau distillée ou HNO_3). Sous l'effet d'un rayonnement, la solution subit des réactions chimiques provoquant la décomposition de certaines molécules, entraînant la formation des nouvelles espèces radicalaires ou moléculaires par recombinaison. Ces dernières peuvent modifier les propriétés d'oxydo-réduction et/ou acido-basiques du milieu. Ce phénomène porte le nom de radiolyse. L'interaction entre le rayonnement et la solution peut influencer significativement la vitesse de dissolution du matériau mais aussi perturber les équilibres thermodynamiques se produisant en aval du processus de dissolution. La comparaison avec les expériences *ex situ* permettra alors de distinguer les effets liés à la radiolyse du milieu lixiviant de ceux de l'irradiation du solide.

Les expériences ont été effectuées à 25°C sous rayonnement γ en présence d'acide nitrique 10^{-1}M et sous faisceau d'ions hélium $^4\text{He}^{2+}$ dans de l'eau distillée. Les expériences sous rayonnement α sont quant à elles destinées à simuler les effets des particules α d'énergie voisine de 5 MeV sur l'interface solide-solution. Les expériences ont été réalisées sur un dispositif expérimental développé au CERI (Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation, à Orléans) et spécifique à ce genre d'études. L'énergie du faisceau expérimental est fixée de manière à obtenir des hélions proches de 5 MeV à l'interface solide-lixiviat. Après quelques brefs rappels sur le principe de la radiolyse en solution aqueuse, nous nous intéresserons aux résultats obtenus lors des expériences préliminaires sous rayonnement γ pour finir par ceux obtenus sous faisceau d'ions hélium.

V.1. Rappels concernant la radiolyse en solution aqueuse

V.1.1. Mécanismes relatifs à la radiolyse dans l'eau pure

Dans le modèle des grappes, la radiolyse de l'eau pure s'effectue en plusieurs étapes [1]. La première étape de transfert d'énergie du rayonnement ionisant à la molécule d'eau consiste en une excitation ou une ionisation des molécules d'eau selon les réactions :



Cette étape dure entre 10^{-18} et 10^{-15} seconde après le passage du rayonnement dans le milieu. L'ionisation de l'eau nécessitant peu d'énergie, la plus grande partie du rayonnement incident est transformée en énergie cinétique pour les électrons secondaires, eux-mêmes susceptibles de provoquer l'ionisation d'autres molécules d'eau.

La seconde étape correspond au mouvement des électrons primaires et secondaires qui provoquent des ionisations et des excitations secondaires, libérant ainsi de nouveaux électrons. Ils finissent par se thermaliser et s'entourent de molécules d'eau. Parallèlement, les ions H_2O^+ réagissent avec des molécules d'eau voisines selon la réaction :



Les molécules d'eau excitées se stabilisent, quant à elles, par dissociation homolytique, conduisant à la formation de radicaux libres :



Le milieu est constitué de zones hétérogènes correspondant à la fin des trajectoires d'ionisation des électrons secondaires. Ces « grappes » contiennent des radicaux OH^\bullet , H^\bullet et e_{aq}^- ainsi que des ions H_3O^+ .

L'étape diffusionnelle, intervenant au-delà de 10^{-11} seconde, met en jeu, dans un premier temps (entre 10^{-11} et 10^{-8} s) des réactions entre les espèces produites par la radiolyse. Cela conduit à des réactions de régénération de l'eau ainsi qu'à la formation d'espèces moléculaires H_2 et H_2O_2 (équations (65) à (71)) :





C'est à la fin de cette phase hétérogène que l'on définit les produits primaires de la radiolyse de l'eau, avant qu'ils n'aient diffusés et ne soient répartis de manière homogène dans le milieu. Les réactions d'un soluté avec les espèces radicalaires sont négligeables devant les processus localisés dans les zones hétérogènes si la concentration du soluté est inférieure à 10^{-2} M.

Au-delà de 10^{-8} seconde après le passage du rayonnement, dans une phase dite « homogène », les produits radicalaires et moléculaires d'origine radiolytique diffusent dans la solution afin de se répartir de manière homogène au sein du milieu : les radicaux réagissent alors sur les solutés présents en solution ou entre eux. Ces réactions sont rapides (constantes de vitesse maximales de l'ordre de $10^{10} \text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Afin de quantifier les espèces radiolytiques, on introduit la notion de « rendement radiolytique primaire » : cette grandeur, notée g , est définie comme le nombre d'espèces formées ou détruites au terme de la phase hétérogène pour 100 eV d'énergie absorbée par le milieu. Ce rendement, observé 10^{-6} s après l'ionisation et avant la recombinaison des radicaux dans la masse, est indépendant de la durée d'irradiation mais varie en fonction de plusieurs paramètres : le TEL, le débit de dose (exprimé en $\text{Gy}.\text{s}^{-1}$ et défini comme la quantité d'énergie déposée par unité de temps dans une masse de 1 kg d'eau), le pH, la température, les ions présents en solution :

➤ Aux fortes valeurs de TEL (cas des particules α), les rendements radiolytiques sont faibles et les rendements moléculaires sont élevés. Au contraire, un rayonnement de faible TEL comme le rayonnement γ produit un grand nombre de radicaux et peu de produits moléculaires. Le Tableau 32 montre la variation des rendements radiolytiques en fonction du TEL moyen du rayonnement. Diverses valeurs de rendements sont répertoriées selon les différents auteurs, du fait de la variation du TEL des particules α sur le parcours.

➤ Lorsque le débit de dose augmente, les grappes provenant du dépôt d'énergie de plusieurs particules se recouvrent : cette augmentation de la densité d'ionisation favorise une concentration élevée de radicaux et donc une forte probabilité de recombinaison. En conséquence, les rendements radicalaires diminuent au profit des rendements moléculaires lorsque le débit de dose augmente.

➤ Entre pH = 3 et pH = 13, l'acidité du milieu apparaît sans influence significative sur les rendements radiolytiques primaires. En revanche, pour pH < 3, les rendements radicalaires et la formation de H₂O₂ augmentent sensiblement [2].

Tableau 32. Rendements radiolytiques primaires g selon le TEL et la nature du rayonnement.

TEL moyen (KeV.μm ⁻¹)	Rayon- nement	Rendements radiolytiques primaires g							Référence
		e ⁻ _{aq}	H [•]	OH [•]	H ₂	H ₂ O ₂	HO ₂ [•]	- H ₂ O	
0,23	γ/β	2,63	0,55	2,72	0,45	0,68	0,008	4,08	[3]
108	α	0,42	0,27	0,54	1,11	1,08	0,07	2,84	[4]
93	α	0,04	0,16	0,1	1,7	1,3	0,3	3,34	[5]
200	α	0,13	0,14	0,44	1,17	0,92	0,11	2,63	[6]

Le signe négatif signifie qu'il y a disparition des molécules d'eau.

V.1.2. Propriétés physico-chimiques des espèces radiolytiques

Les espèces produites par la radiolyse de l'eau sont caractérisées par des propriétés d'oxydoréduction ou acido-basiques reportées respectivement dans le Tableau 33 et le Tableau 34.

Tableau 33. Demi-équations d'oxydoréduction mettant en jeu les espèces radiolytiques de l'eau. Comparaison avec les potentiels rédox des couples faisant intervenir l'uranium ou le thorium.

Couple	Réaction	E° à 25°C (V _{/ENH})
e _{aq} ⁻ / H ₂	e _{aq} ⁻ + H ⁺ ⇌ 1/2 H ₂	-2,9
H [•] / H ₂	H [•] + H ⁺ + e ⁻ ⇌ H ₂	-2,3
O ₂ / O ₂ ⁻	O ₂ + e ⁻ ⇌ O ₂ ⁻	-0,3
O ₂ / H ₂ O ₂	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O ₂	0,68
O ₂ / H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2 H ₂ O	1,23
HO ₂ [•] / H ₂ O	HO ₂ [•] + 3H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ 2 H ₂ O	1,35
H ₂ O ₂ / H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2 H ₂ O	1,78
OH [•] / H ₂ O	OH [•] + H ⁺ + e ⁻ ⇌ H ₂ O	2,7
Th ⁴⁺ / Th	Th ⁴⁺ + 4e ⁻ ⇌ Th	- 1,90
UO ₂ ²⁺ / U ⁴⁺	UO ₂ ²⁺ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ U ⁴⁺ + H ₂ O	0,27
U ⁴⁺ / U	U ⁴⁺ + 4e ⁻ ⇌ U	- 1,50

L'uranium peut exister en solution sous quatre degrés d'oxydation : (+III), (+IV), (+V) et (+VI). Cependant, seuls les états (+IV) et (+VI) sont observés dans l'eau : U^{III} est trop

réducteur ($E^\circ_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}} = -0,52 \text{ V}_{\text{ENH}}$) pour être stable en milieu aqueux tandis que U^{V} dismute. L'uranium existe majoritairement en solution sous la forme d'oxocation uranyle UO_2^{2+} .

Tableau 34. Equilibres acido-basiques mettant en jeu les espèces radiolytiques de l'eau.

Couple	Réaction	pK _A à 25°C
$\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^-$	$\text{HO}_2^\bullet \rightleftharpoons \text{O}_2^- + \text{H}^+$	4,8
$\text{H}^\bullet / \text{e}_{\text{aq}}^-$	$\text{H}^\bullet \rightleftharpoons \text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}^+$	9,6
$\text{OH}^\bullet / \text{O}^-$	$\text{OH}^\bullet \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{H}^+$	11,9
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}_2^\bullet$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^\bullet$	11,9
$\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	14

V.2. Simulation des effets de la radiolyse sur la lixiviation : tests de lixiviation en présence de peroxyde d'hydrogène

Nous avons mentionné que H_2O_2 était l'une des espèces moléculaires issues de la radiolyse de l'eau. En raison de sa participation à plusieurs couples d'oxydoréduction, la présence de peroxyde d'hydrogène peut modifier la vitesse et les mécanismes de dissolution des échantillons frittés. Il s'agit d'un amphotère dont les potentiels d'oxydoréduction dans les conditions standards sont $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,68 \text{ V}_{\text{ENH}}$ et $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,78 \text{ V}_{\text{ENH}}$. Sur des critères purement thermodynamiques, l'oxydation de l'uranium (+IV) relâché lors de la lixiviation de solutions solides de β -PDTU par H_2O_2 est favorisée. Cette réaction peut alors modifier la cinétique de dissolution du matériau au cours des expériences de radiolyse α et γ .

Afin de distinguer l'effet de la formation de H_2O_2 au sein du lixiviat, nous avons effectué préalablement des tests de lixiviation à 25°C en l'absence d'irradiation et en présence de peroxyde d'hydrogène de différentes concentrations. Ces expériences ont permis de quantifier l'effet intrinsèque de H_2O_2 .

Pour ce faire, des échantillons frittés de β -PDTU non irradiés ont été lixiviés dans des solutions de peroxyde d'hydrogène de concentration variant de 10^{-4}M à 15M. Ces expériences ont été réalisées à 25°C afin de procéder à leur comparaison directe avec des lixiviations menées *in-situ*. A cause de l'instabilité par dismutation de H_2O_2 , de cinétique non négligeable à l'échelle de quelques jours à température ambiante, seule la perte de masse normalisée après 1 jour de contact a été prise en compte. La variation de $N_L(\text{U})$ en fonction de la concentration initiale de H_2O_2 est présentée sur la Figure 86. Pour l'ensemble des solutions, le pH des solutions correspondantes est voisin de 5, ce qui conduit lors des tests en milieu HNO_3 à un taux de lixiviation normalisé voisin de $8.10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

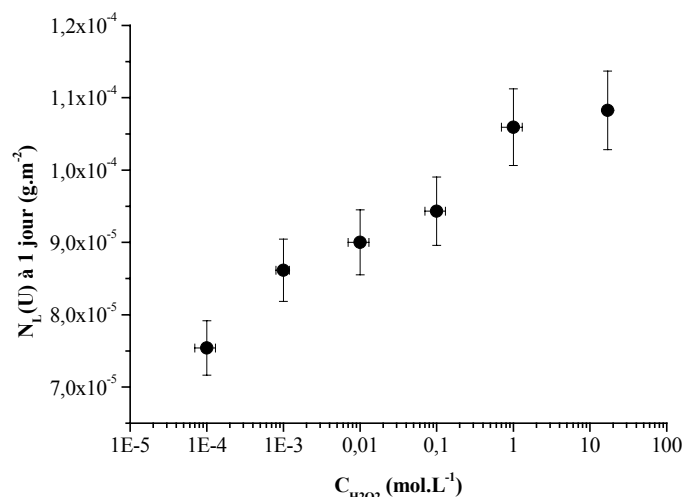


Figure 86. Variation du relâchement en uranium après 1 jour de contact en fonction de la concentration en H_2O_2 ($T = 25^\circ C$).

La Figure 86 révèle qu'après un jour de contact entre le milieu lixiviant et l'échantillon, la valeur de $N_L(U)$ dépend de la concentration en H_2O_2 . La concentration en peroxyde d'hydrogène est donc un paramètre cinétique de la dissolution du matériau, signe que H_2O_2 intervient dans le mécanisme de dissolution. La perte de masse normalisée à 1 jour, assimilable à un taux de lixiviation normalisé et donc à une vitesse de dissolution, peut s'écrire :

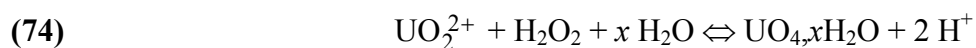
$$(72) \quad N_L(U)_{1 \text{ jour}} = k_{app} (C_{H_2O_2})^p$$

Soit :

$$(73) \quad \ln (N_L(U)_{1 \text{ jour}}) = \ln (k_{app}) + p \ln (C_{H_2O_2})$$

Les concentrations plus élevées ne sont pas prises en compte pour la détermination des coefficients. La régression linéaire permet d'estimer l'ordre partiel apparent en peroxyde d'hydrogène p à $0,030 \pm 0,005$; la valeur de $\ln(k_{app})$ à $pH = 5$ est quant à elle voisine de $-9,19 \pm 0,02$. L'effet du peroxyde d'hydrogène sur la vitesse de dissolution, même s'il existe, est donc très faible.

Plusieurs auteurs mentionnent qu'en présence de peroxyde d'hydrogène et pour des valeurs de pH voisines de 5, l'uranium (+VI) est insoluble et précipite sous la forme de peroxyde d'uranium hydraté [7] selon la réaction :



où x est égal à 2 ou 4 (correspondant respectivement à la métastudtite et à la studtite).

Cette réaction, en consommant des ions uranyles, pourrait contribuer à déplacer les équilibres de dissolution puis d'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI), modifiant ainsi le relâchement de l'uranium.

La présence d'un tel précipité au sein du lixiviat semble vraisemblable. En effet, des expériences de spectrofluorimétrie réalisées sur ces échantillons ont révélé que ces solutions diffusaient très fortement la lumière du laser. Ce phénomène a été interprété comme étant le signe de la présence de colloïdes en suspension au sein du lixiviat. Ces solutions ont donc été centrifugées à 15000 tours.min⁻¹ pendant 15 minutes. La concentration en uranium dans le surnageant s'est avérée légèrement plus faible que celle relevée dans le fond du tube, confortant l'hypothèse de la présence de colloïdes.

Cependant, les études par spectrométrie μ -Raman n'ont mis en évidence aucune phase néoformée à la surface de l'échantillon : aucune vibration caractéristique de liaison peroxyde O-O n'ayant pas été observée. De même, les microanalyses par sonde électronique, aucune trace de phase néoformée n'a été relevée, comme le montre le Tableau 35. Dans ces conditions, la formation de peroxyde d'uranium (VI), même si elle existe, demeure limitée très probablement en raison de la faible vitesse de dissolution du matériau.

Tableau 35. Résultats de MASE obtenus pour un échantillon fritté de β -PDTU non irradié et à la surface d'un échantillon de β -PDTU lixivié (H_2O_2 4M, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 330$ jours).

	β-PDTU non irradié	Surface du β-PDTU lixivié (H_2O_2 4M, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 330$ jours)
O (%_{mas.})	25,1 ± 0,3	24,8 ± 0,5
P (%_{mas.})	12,7 ± 0,3	12,5 ± 0,4
Th (%_{mas.})	57,0 ± 0,7	58,4 ± 0,7
U (%_{mas.})	5,2 ± 0,5	4,9 ± 0,6
Rapport molaire (Th+U)/P	0,66 ± 0,02	0,66 ± 0,03
Rapport molaire U/(Th+U)	0,08 ± 0,02	0,08 ± 0,02

Des échantillons frittés de β -PDTU non irradiés ont été placés dans des solutions de peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations afin de simuler l'effet du peroxyde radiolytique sur la dissolution de la céramique. Il est apparu que la perte de masse normalisée en uranium après 1 jour de contact dépendait de la concentration en H_2O_2 dans la solution. D'après les résultats obtenus, la contribution du peroxyde d'hydrogène dans la vitesse de dissolution normalisée demeure faible, l'ordre partiel étant estimé à $0,030 \pm 0,005$. L'hypothèse de la formation de colloïdes en suspension, probablement apparentés au peroxyde d'uranium $UO_4 \cdot xH_2O$, a été avancée en raison de l'observation d'un fort pouvoir diffusant des solutions sous faisceau laser. Toutefois aucune confirmation n'a pu être apportée d'un point de vue macroscopique lors des caractérisations par spectrométrie μ -Raman, des expériences de MASE ou des observations par MEB.

V.3. Durabilité chimique des échantillons irradiés *in situ* sous rayonnement γ

Les irradiations *ex situ* sous rayonnement γ , présentées précédemment, se sont révélées sans effet significatif ni sur la structure (paragraphe III.3.) ni sur la cinétique de dissolution (paragraphe IV.5.). Le recours aux expériences *in-situ* permet d'étudier les effets supplémentaires que peut présenter la radiolyse du milieu lixiviant sur la dissolution des solutions solides de β -PDTU.

Comme dans le cas des irradiations *ex situ*, ces dernières ont été réalisées à l'institut Curie d'Orsay, à température ambiante, à l'aide d'un irradiateur de type IBL-637, au moyen d'une source de ^{137}Cs . Pour cela, les échantillons frittés de β -PDTU ont été mis en contact avec une solution lixiviante (eau distillée ou HNO_3 10^{-1}M) dans des flacons en PolyÉthylène Haute Densité, laissés ouverts pendant l'irradiation pour parer à tout risque d'augmentation de pression liée à l'accumulation des gaz d'origine radiolytique. Les doses, regroupées dans le Tableau 36, ont été déterminées pour un kilogramme d'eau, en négligeant la perte d'énergie due à la traversée des parois du flacon.

Les taux de lixiviation normalisés déterminés dans les jours qui ont suivi l'irradiation sont reportés dans le Tableau 36. Ils représentent donc la vitesse de dissolution du β -PDTU après atténuation des perturbations engendrées par l'irradiation. Les effets de l'irradiation *in situ* sur la cinétique de dissolution s'expriment à travers les valeurs de pertes de masse normalisées rapportées à 1 jour d'irradiation, ou encore dans le rapport $N_L(i)_{\text{irradié}} / N_L(i)_{\text{non irradié}}$. Ces expériences ont permis d'étudier l'influence du débit de dose et du temps d'exposition sur la vitesse de dissolution normalisée du matériau.

Tableau 36. Taux de lixiviation normalisés et pertes de masse normalisées obtenus lors des lixiviations in situ de β -PDTU dans HNO_3 10^{-1}M ou dans l'eau distillée, à température ambiante et irradiés sous rayonnement γ .

Milieu lixiviant	Conditions d'irradiation			$N_L(i)$ irradié / $N_L(i)$ non irradié 1 jour après irradiation		$N_L(i)$ (g.m^{-2}) ramené à un jour d'irradiation		$R_L(i)$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) quelques jours après irradiation		$r = \frac{R_L(U)}{R_L(Th)}$
	Débit de dose (Gy.min^{-1})	Durée (h)	Dose intégrée (kGy)	U	Th	U	Th	U	Th	
HNO_3 10^{-1}M	0	0	0	1	1	---	---	$(2,8 \pm 0,2).10^{-5}$	$(1,7 \pm 0,2).10^{-5}$	1,6
	1	50	3	$1,5 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,2$	$(7,7 \pm 0,8).10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1).10^{-4}$	$(0,9 \pm 0,2).10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,2).10^{-5}$	0,8
	10,9	50	33	$1,3 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,2$	$(6,7 \pm 0,7).10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1).10^{-4}$	$(0,8 \pm 0,1).10^{-5}$	$(0,9 \pm 0,2).10^{-5}$	0,9
	56,6	50	170	$1,5 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,2$	$(7,7 \pm 0,7).10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,2).10^{-4}$	$(0,8 \pm 0,2).10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,5).10^{-5}$	0,6
	1	335	20	$2,2 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,2$	$(8,9 \pm 0,9).10^{-5}$	$(7,1 \pm 0,7).10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,5).10^{-5}$	$(2,5 \pm 0,6).10^{-5}$	0,4
	56,6	335	1140	$3,1 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,2$	$(1,9 \pm 0,2).10^{-4}$	$(9,7 \pm 1,0).10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,5).10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,5).10^{-5}$	1
Eau distillée	0	0	0	1	1	---	---	$(3,9 \pm 1,4).10^{-7}$	N.D.	N.D.
	1	50	3	$0,7 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,4$	$(3,1 \pm 0,6).10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,4).10^{-5}$	$(3,7 \pm 1,1).10^{-7}$	N.D.	N.D.
	10,9	50	33	$0,8 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,4$	$(3,5 \pm 0,7).10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,4).10^{-5}$	N.D.	N.D.	N.D.
	56,6	50	170	$0,9 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,5$	$(3,8 \pm 0,7).10^{-5}$	$(2,8 \pm 0,4).10^{-5}$	$(2,8 \pm 1,0).10^{-7}$	N.D.	N.D.
	1	335	20	$3,7 \pm 1,8$	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	56,6	335	1140	$8,4 \pm 3,2$	$3,2 \pm 1,2$	$(1,7 \pm 0,4).10^{-5}$	$(2,6 \pm 0,4).10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,9).10^{-7}$	N.D.	N.D.

V.3.1. Influence du débit de dose sur la dissolution du matériau

Des tests de lixiviation ont été réalisés à température ambiante sur deux séries d'échantillons frittés de β -PDTU : la première dans une solution d'acide nitrique HNO_3 10^{-1}M , la seconde dans de l'eau distillée. Pour chaque série, quatre expériences de lixiviation ont été effectuées. La première, faisant office de référence, a été réalisée en l'absence d'irradiation. Les trois autres ont été entreprises pour des irradiations à 25°C pendant 50 heures dans les premiers jours de la lixiviation à trois débits de dose différents : $1\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$, $10,9\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ et $56,6\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$. Les échantillons irradiés à $1\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ et $56,6\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ ont de nouveau été irradiés 160 jours plus tard pendant 50 heures avec le même débit de dose. Les évolutions des pertes de masse normalisées en thorium $N_L(\text{Th})$ et en uranium $N_L(\text{U})$ relevées dans HNO_3 10^{-1}M sont reportées dans le Tableau 36 et sur la Figure 87. Sur cette dernière est également présentée l'évolution du rapport $N_L(i)_{\text{irradié}} / N_L(i)_{\text{non irradié}}$ entre la perte de masse normalisée observée lors des tests entrepris sous irradiation $N_L(i)_{\text{irradié}}$ et celle observée pour la lixiviation de référence $N_L(i)_{\text{non irradié}}$.

D'après ces résultats, l'exposition au rayonnement γ pendant 50 heures ne présente pas d'effets observables sur le taux de lixiviation normalisé quelques jours après la fin de l'irradiation : le comportement des échantillons irradiés est globalement identique à celui de l'échantillon de référence. En outre, la seconde phase d'irradiation réalisée 160 jours plus tard n'a aucune répercussion observable sur la perte de masse normalisée. Le Tableau 36 présente la perte de masse normalisée ramenée à un jour d'irradiation. Cette grandeur demeure sensiblement identique quel que soit le débit de dose, confirmant l'absence d'effet sur la vitesse de dissolution normalisée des solutions solides de β -PDTU.

Par ailleurs, la dissolution demeure congruente, comme en témoignent les valeurs de $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{Th})$ et du rapport $r = R_L(\text{U}) / R_L(\text{Th})$ associé (Tableau 36). Aucune phase néoformée n'a en outre été observée lors des expériences de caractérisation par MASE, μ -Raman ou par des observations MEB.

Il semble donc que l'influence de la concentration en protons, imposée par le milieu d'étude (HNO_3 10^{-1}M), masque les éventuels effets de la radiolyse. Notons que l'acide nitrique peut également réagir sous l'effet de la radiolyse [8]. Toutefois, compte tenu des résultats obtenus, l'impact de ces réactions sur le mécanisme de dissolution paraît très limité.

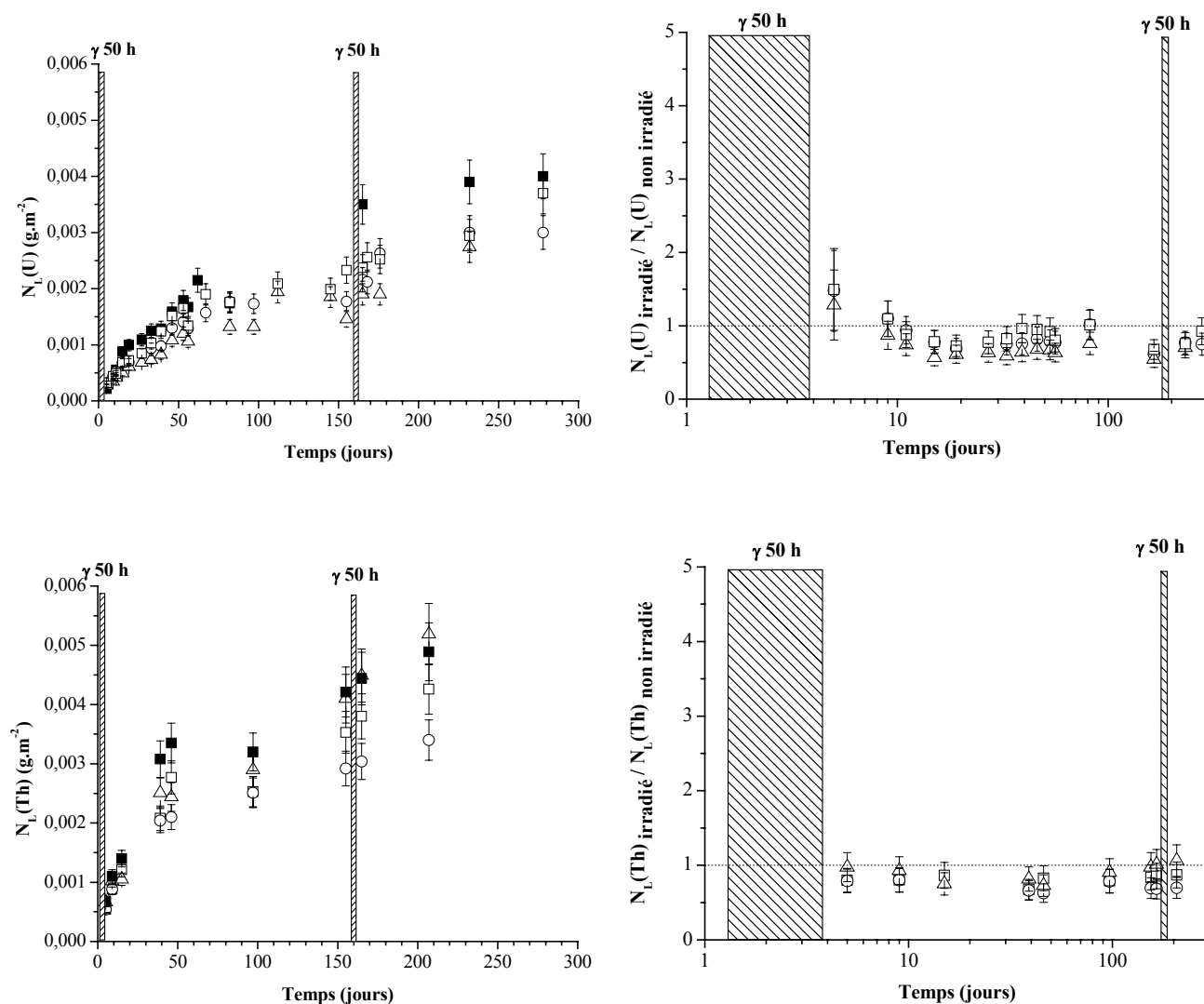


Figure 87. Influence du débit de dose sur l'évolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ et $N_L(Th)$ lors des tests de lixiviation (HNO_3 10^{-1} M, $T = 25^\circ C$) effectués en partie sous irradiation γ in-situ ($t = 50$ heures) :
 ■ : absence d'irradiation (référence) ; □ : 1 Gy.min^{-1} (dose intégrée : 3 kGy) ;
 ○ : $10,9 \text{ Gy.min}^{-1}$ (dose intégrée : 33 kGy) ; △ : $56,6 \text{ Gy.min}^{-1}$ (dose intégrée : 170 kGy).

Les évolutions des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ lors des lixiviations effectuées dans l'eau distillée et du rapport $N_L(U)_{\text{irradié}}/N_L(U)_{\text{non irradié}}$ associé sont présentées sur la Figure 88.

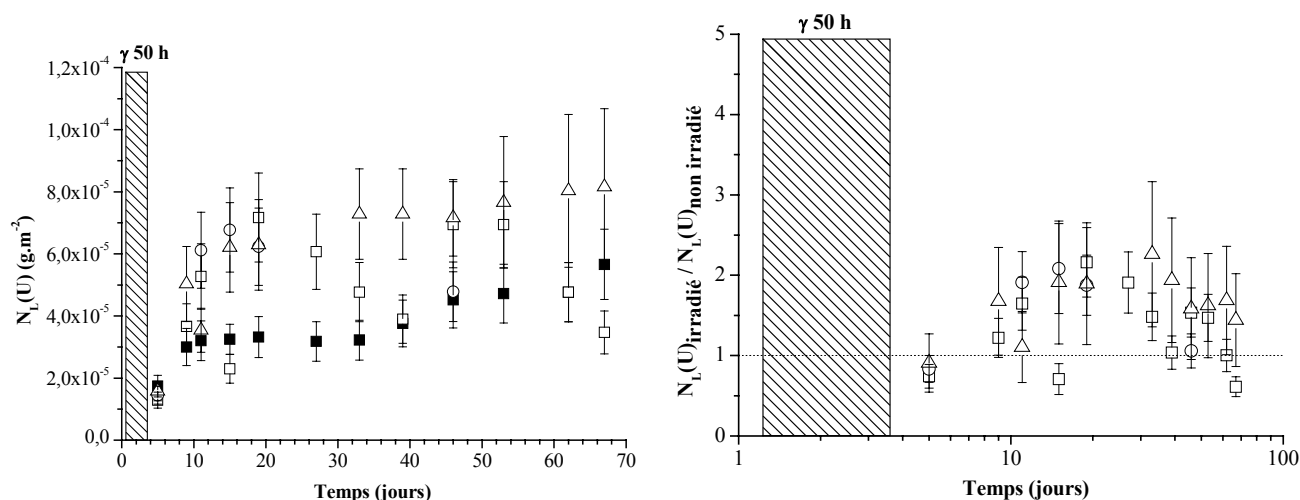


Figure 88. Influence du débit de dose sur l'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(U)$ lors des tests de lixiviation (eau distillée, $T = 25^\circ\text{C}$) effectués en partie sous irradiation γ in situ ($t = 50$ heures) :

■ : absence d'irradiation (référence) ; □ : 1 Gy.min^{-1} (dose intégrée : 3 kGy) ;
○ : $10,9 \text{ Gy.min}^{-1}$ (dose intégrée : 33 kGy) ; △ : $56,6 \text{ Gy.min}^{-1}$ (dose intégrée : 170 kGy).

De la même manière que dans HNO_3 10^{-1}M , la radiolyse semble présenter peu d'effet sur la dissolution du β -PDTU dans l'eau distillée. Si, en milieu acide, cette observation peut s'expliquer par l'effet prédominant du pH, elle paraît plus surprenante dans l'eau distillée. En effet, en considérant le rendement radiolytique $g(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ molécules.}(100 \text{ eV})^{-1}$ reporté dans le Tableau 32, les doses intégrées de 1,4, 15,7 et 81,5 kGy reçues pendant un jour conduisent respectivement à des concentrations d'environ 10^{-4} , 10^{-3} et $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 formé. D'après les tests de lixiviation réalisés en milieu peroxyde (paragraphe V.2.), les pertes de masse normalisées après un jour sont estimées respectivement à $7,5.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}$, $8,5.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}$ et $9.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}$. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles des pertes de masse normalisées ramenées à un jour obtenues lors des tests de lixiviation entrepris dans l'eau sous rayonnement γ ($3,5.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}$: Tableau 36). L'influence plus faible que prévu de la radiolyse pourrait s'expliquer par l'existence de réactions consommant les espèces radiolytiques formées dont le peroxyde d'hydrogène à la surface du solide.

V.3.2. Influence de la durée d'irradiation sur la vitesse de dissolution normalisée

Comme cela vient d'être mentionné, aucun effet significatif de la radiolyse sur la dissolution du matériau n'a été observé sur des temps courts (50 heures). Des expériences ont donc été réalisées pour des durées d'irradiation plus importantes de 335 heures (14 jours).

L'évolution des pertes de masse normalisées en uranium et en thorium lors des tests de lixiviation dans HNO_3 10^{-1}M sous irradiation de durées diverses (50 heures ou 14 jours) est

présentée sur la Figure 89. L'évolution du rapport $N_L(i)_{\text{irradié}} / N_L(i)_{\text{non irradié}}$ y est également reportée.

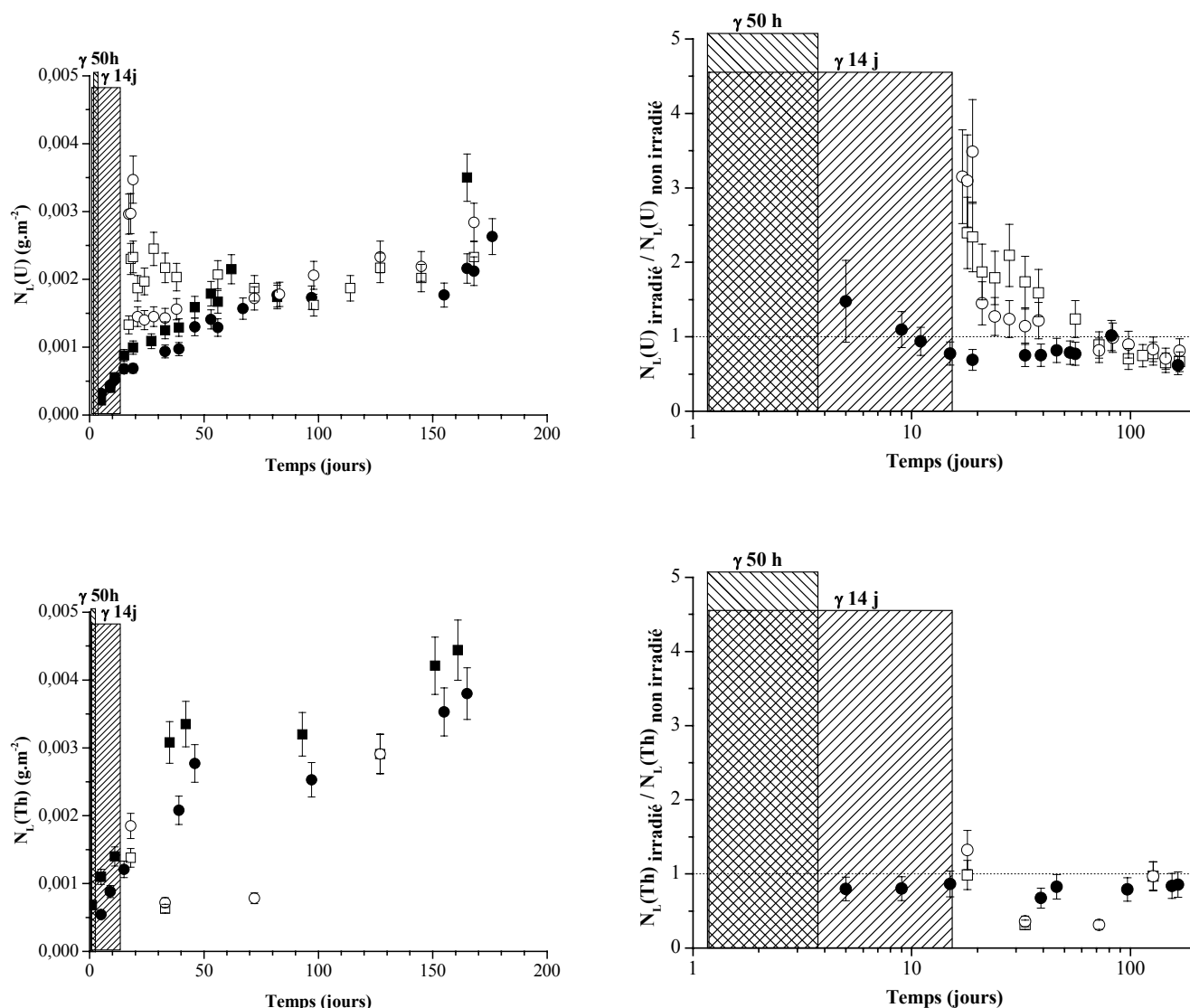


Figure 89. Influence de la durée d'irradiation sur l'évolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ et $N_L(Th)$ lors des tests de lixiviation (HNO_3 10^{-1} M, $T = 25^\circ C$) effectués en partie sous irradiation γ in situ :
 ■ : absence d'irradiation (référence) ; ● : 50 heures, débit de dose de $56,6 \text{ Gy.min}^{-1}$ (dose intégrée : 170 kGy) ; ○ : 14 jours, débit de dose de $56,6 \text{ Gy.min}^{-1}$ (dose intégrée : 1,1 MGy) ; □ : 14 jours, débit de dose de 1 Gy.min^{-1} (dose intégrée : 40 kGy).

Quel que soit le débit de dose, les échantillons irradiés pendant 14 jours présentent des pertes de masse normalisées nettement supérieures à celles relevées pour les échantillons de référence dans les jours suivant l'irradiation. Une exposition plus longue au rayonnement γ conduit à un relâchement total plus important. Toutefois, la perte de masse normalisée moyenne à un jour d'irradiation demeure sensiblement identique quelle que soit la durée d'irradiation (Tableau 36). Ces observations peuvent être interprétées par l'intervention dans

le mécanisme de dissolution d'espèces radiolytiques formées au cours de l'irradiation mais de faible durée de vie dans les conditions de l'expérience (quelques jours), comme H_2O_2 par exemple. Généralement très oxydantes, ces espèces peuvent modifier le processus de dissolution. Elles n'existent que durant l'irradiation qui assure leur production continue. Lorsque l'irradiation est arrêtée, ces espèces disparaissent et la dissolution se produit alors avec la vitesse habituellement observée pour les solutions solides de β -PDTU. La valeur du taux de lixiviation normalisé consécutif à cet arrêt est comparable à celle obtenue pour l'échantillon de référence. L'uranium relâché de manière importante lors de l'irradiation voit alors sa perte de masse diminuer sensiblement. Il semble précipiter, comme cela s'observe avec les phénomènes de sursaturation. Cependant, aucune phase néoformée n'a pu être observée par MEB en raison des faibles quantités de solide précipitées. Par ailleurs, ce phénomène n'a été observé que pour l'uranium : dans le cas du thorium, le relâchement qui a lieu dans les jours suivant l'irradiation est similaire à celui de l'échantillon de référence. Il est donc fort probable que la réaction qui provoque l'augmentation du relâchement de l'uranium sous irradiation s'appuie sur son oxydation en ion uranyle, espèce plus labile que l'uranium ou le thorium tétravalents. Des études complémentaires devraient être menées prochainement pour déterminer les mécanismes mis en jeu.

Dans l'eau distillée, l'uranium présente le même comportement que celui observé précédemment lors des lixiviations en milieu nitrique, comme l'illustre la Figure 90. La perte de masse normalisée moyenne ramenée à un jour est identique quel que soit le débit de dose, montrant ainsi que seule la durée d'irradiation influe sur le relâchement en uranium.

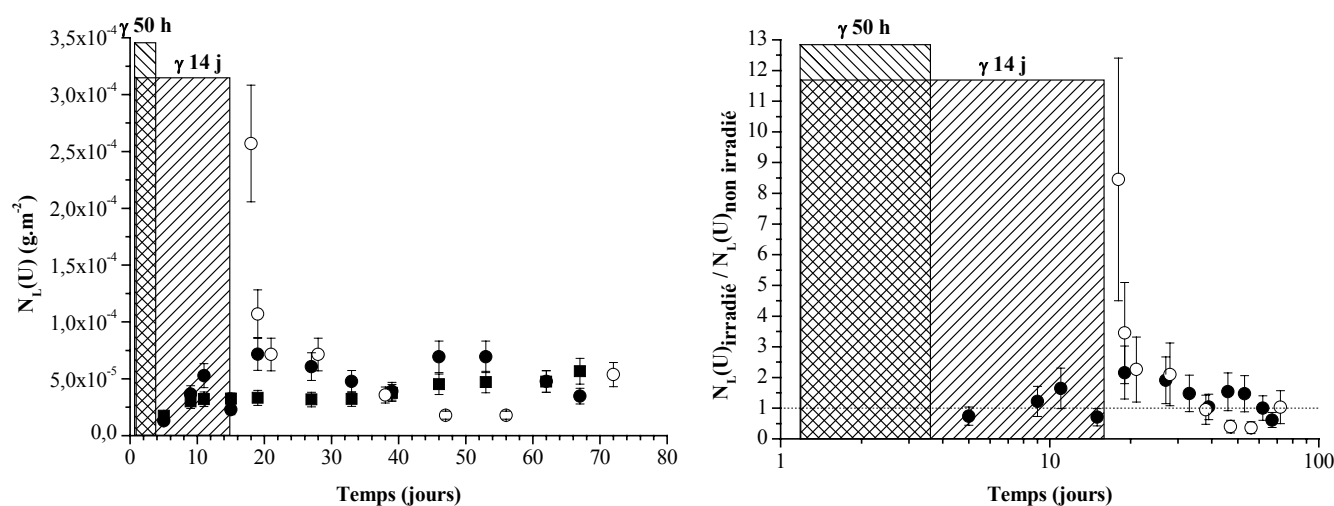


Figure 90. Influence de la durée d'irradiation sur l'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(\text{U})$ lors des tests de lixiviation (eau distillée, $T = 25^\circ\text{C}$) effectuées en partie sous irradiation γ in-situ :

■ : absence d'irradiation (référence) ; ● : 50 heures, débit de dose de $56,6 \text{ Gy.min}^{-1}$ (dose intégrée : 170 kGy) ; ○ : 14 jours, débit de dose de $56,6 \text{ Gy.min}^{-1}$ (dose intégrée : 1,1 MGy) ; □ : 14 jours, débit de dose de 1 Gy.min^{-1} (dose intégrée : 40 kGy).

Le débit de dose dans le domaine étudié ($1 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ et $56,6 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$) ne présente pas d'effet sur le relâchement de l'uranium ou du thorium lors de la lixiviation sous rayonnement γ d'échantillons frittés de β -PDTU. En revanche, la durée d'irradiation in situ par le rayonnement γ modifie le relâchement de l'uranium dans le milieu juste après irradiation. Il n'en est pas de même pour le thorium dont la perte de masse normalisée est similaire en présence ou non d'irradiation. Il est donc probable que les espèces radiolytiques intervenant dans le mécanisme de dissolution soient des espèces instables, comme le peroxyde d'hydrogène, qui disparaissent rapidement hors irradiation et dont le caractère oxydant vis-à-vis de l'uranium tétravalent explique la différence de comportement entre les deux radioéléments lors du processus d'altération.

V.4. Durabilité chimique des échantillons irradiés *in situ* sous rayonnement α

Afin de simuler l'effet des particules α issues de la désintégration des radionucléides contenus dans la matrice, des irradiations *in situ* ont été réalisées sous faisceau d'hélions He^{2+} d'environ 5 MeV. Une cellule spécifique (Figure 91) a été conçue par les équipes de Centre d'Etudes et de Recherche sur l'Irradiation (CERI, CNRS, Orléans) en collaboration avec le Département de la Recherche sur l'Etat Condensé, les Atomes et les Molécules (DSM/DRECAM, CEA, Saclay).

V.4.1. Dispositif expérimental

Le dispositif d'irradiation du CERI (Figure 91) est monté en aval d'une source d'irradiation constituée d'un cyclotron isochrone à énergie variable pouvant produire des faisceaux de grande intensité d'ions légers (protons, deutons, hélions) dans des gammes d'énergie variant de 5 à 50 MeV. Les expériences d'irradiation ont été réalisées sous faisceau d'hélions, pour lequel l'énergie maximale disponible à la sortie du cyclotron est de 45 MeV. Cette énergie est voisine de 42 MeV au niveau de la cible, du fait des pertes d'énergie lors de la traversée des différents milieux. L'intensité du faisceau peut varier entre 3 nA et 15 μA , correspondant à des flux d'ions He^{2+} compris entre $9,4 \cdot 10^9 \text{ } \alpha \cdot \text{s}^{-1}$ et $4,7 \cdot 10^{13} \text{ } \alpha \cdot \text{s}^{-1}$.

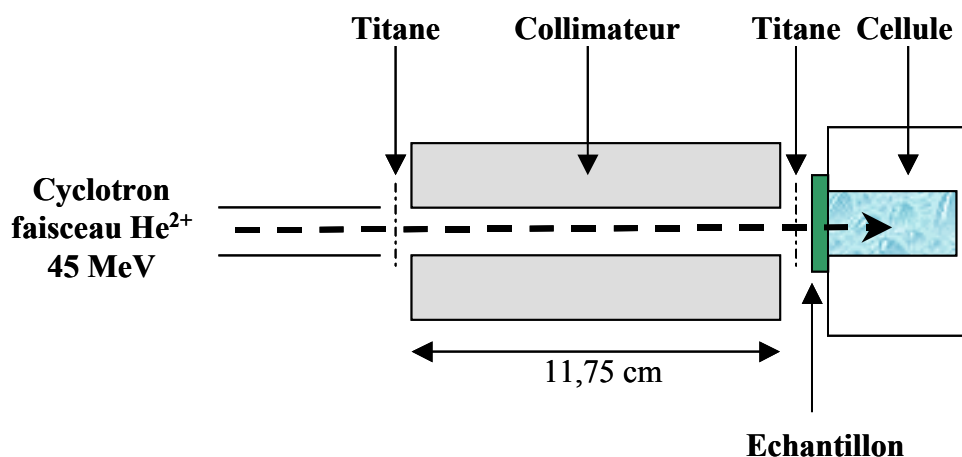


Figure 91. Schéma du dispositif d'irradiation (CERI).

Le collimateur est un cylindre d'aluminium rempli de carbone graphite. Il permet de faire converger le faisceau vers l'échantillon. Le graphite permet d'évacuer les électrons secondaires créés lors du passage du faisceau ionisant dans l'air.

La cellule d'irradiation, conçue en téflon pour limiter l'adsorption de l'uranium, contient la solution lixivante. Elle est équipée d'une fenêtre de 6 mm de diamètre par laquelle pénètre le faisceau d'irradiation. L'échantillon est fixé sur cette fenêtre, l'une de ses faces étant en contact avec la solution. L'épaisseur des disques de β -PDTU utilisés a été déterminée à l'aide du logiciel SRIM 2000 [9] de manière à ce que les ions He^{2+} incidents aient une énergie voisine de 5 MeV (correspondant à l'énergie moyenne des particules α issues de la désintégration des radionucléides émetteurs α) à l'interface entre le solide et la solution. Les échantillons, d'environ 9 mm de diamètre, présentaient donc une épaisseur d'environ 500 μm . La surface du solide subissant l'irradiation est de 0,28 cm^2 . L'étanchéité du système est assurée par des joints de téflon. Les hélions de 5 MeV atteignent donc la solution après avoir traversé l'échantillon. Leur parcours dans l'eau est d'environ 38 μm ce qui correspond à un volume de solution irradiée d'environ 1 μL . Les espèces radiolytiques sont donc produites à l'interface solide-solution dans ce faible volume d'eau au contact de l'échantillon.

Le TEL mis en jeu lors de ces expériences d'irradiation est principalement de nature électronique puisque cette composante est égale à 208 $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ pour une valeur de TEL nucléaire égale à 0,16 $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Le ralentissement des ions s'effectue donc principalement par ionisation de l'eau.

V.4.2. Evolution de la solution lors de l'irradiation sous faisceau He^{2+}

Deux séries d'irradiation ont été effectuées. Au sein d'une même série, chaque irradiation a été suivie d'une vidange puis d'un rinçage de la cellule à l'eau distillée. Le

lixiviat (de 15 à 18 mL) a donc été renouvelé entre chaque étape. Les lixiviats issus du renouvellement de la solution de la cellule ont été analysés pour déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène, en uranium et en thorium ainsi que la valeur du pH. Les conditions d'irradiation et la composition des lixiviats sont présentées dans le Tableau 37.

Tableau 37. Composition de la solution lixivante en contact avec la pastille sous irradiation.

Paramètres d'irradiation			Composition de la solution (mol.L ⁻¹)			
Durée (min)	Flux (10 ¹⁰ cm ⁻² .s ⁻¹)	Fluence (10 ¹⁴ cm ⁻²)	H ₃ O ⁺	H ₂ O ₂	U	Th
Série 1						
30	1,7	0,3	---	5,4.10 ⁻⁵	< L.D.	< L.D.
30	1,7	0,3	---	5,6.10 ⁻⁵	< L.D.	< L.D.
60	1,7	0,6	---	1,1.10 ⁻⁴	< L.D.	< L.D.
60	1,7	0,6	---	1,2.10 ⁻⁴	< L.D.	< L.D.
30	1,7	0,3	---	6,7.10 ⁻⁵	< L.D.	< L.D.
Série 2						
67	30,8	12,4	1,6.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻³	4,6.10 ⁻⁸	7,0.10 ⁻⁸
240	30,1	43,4	1,6.10 ⁻⁴	5,3.10 ⁻³	6,7.10 ⁻⁸	6,3.10 ⁻⁸

L.D. : limite de détection (correspondant, dans nos conditions d'expérience, à une concentration en radionucléides d'environ 10⁻¹¹ mol.L⁻¹).

V.4.2.1. Production de H₂O₂ et variation du pH en fonction des conditions d'irradiation (durée d'irradiation, flux ou fluence)

Préalablement à l'étude du relâchement des radionucléides dans le lixiviat, l'évolution de deux paramètres importants, la concentration en peroxyde d'hydrogène et le pH de la solution, a été étudiée en fonction des conditions d'irradiation. D'après cette étude, il apparaît que la durée de l'irradiation entre deux renouvellements présente peu d'influence sur la concentration en peroxyde d'hydrogène produit en une heure, pour une valeur donnée du flux (Figure 92). En revanche, celle-ci varie fortement avec la fluence ou le flux, comme le montrent les résultats reportés respectivement sur les Figures 93(a) et 93(b). Représentée en fonction de la dose reçue (entre 1 kGy et 1 MGy), la variation de [H₂O₂] apparaît linéaire, avec une pente égale à 5,8.10⁻⁹ mol.L⁻¹.Gy⁻¹. Lors d'études antérieures, des expériences d'irradiation similaires avaient été réalisées en utilisant un échantillon de SiO₂ en tant que référence [10]. En effet, le dioxyde de silicium constitue le matériau support privilégié pour les expériences liées aux études fondamentales sur la radiolyse de l'eau. Il est apparu que, en l'absence de toute réaction intervenant à l'interface solide-solution, la concentration en peroxyde d'hydrogène radiolytique variait de manière linéaire avec la dose, avec une pente de

$6,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{Gy}^{-1}$. Il semble donc que, en présence de β -PDTU, la quantité de H_2O_2 formée par radiolyse soit sensiblement plus faible.

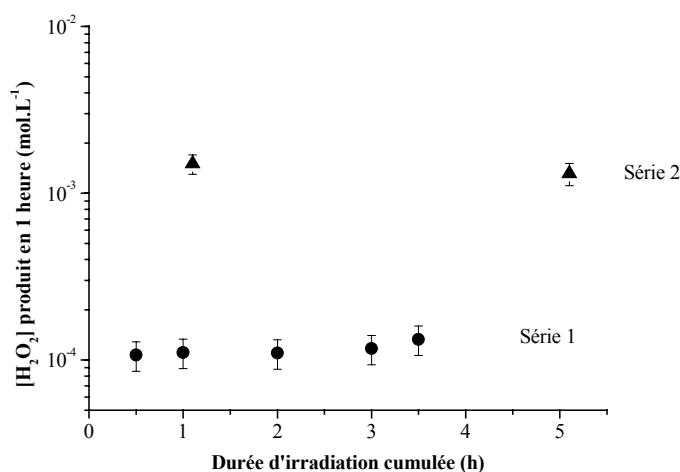


Figure 92. Evolution de la concentration de peroxyde d'hydrogène produit en 1 heure d'irradiation (● : série 1 (flux de $1,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et ▲ : série 2 (flux de $30 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)).

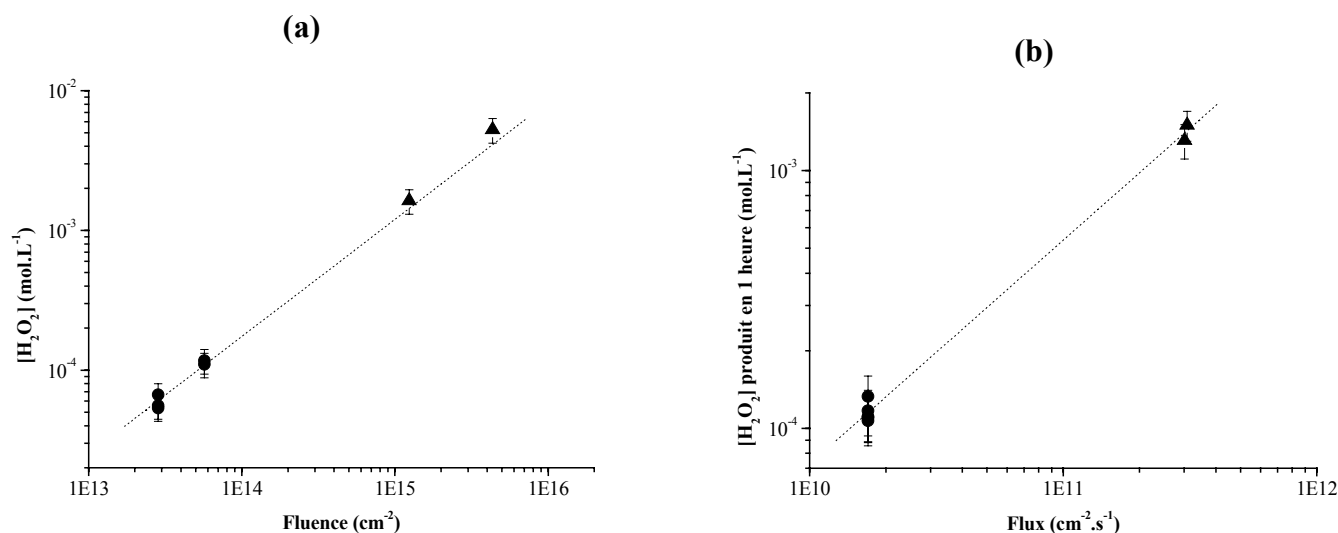


Figure 93. Variation de la concentration de peroxyde d'hydrogène en fonction de la fluence (a) et variation de la concentration de peroxyde d'hydrogène produit en 1 heure en fonction du flux (b) (● : série 1 (flux de $1,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et ▲ : série 2 (flux de $30 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)).

Corrélativement, la valeur du pH s'établit à 3,8 dès la première heure d'irradiation montre une acidification sensible du milieu. Cette valeur semble demeurer constante lorsque la fluence augmente (à flux constant).

V.4.2.2. Relâchement des radioéléments Th et U

Le relâchement des deux radioéléments a été corrélé à l'évolution de H_2O_2 et du pH (Figure 94).

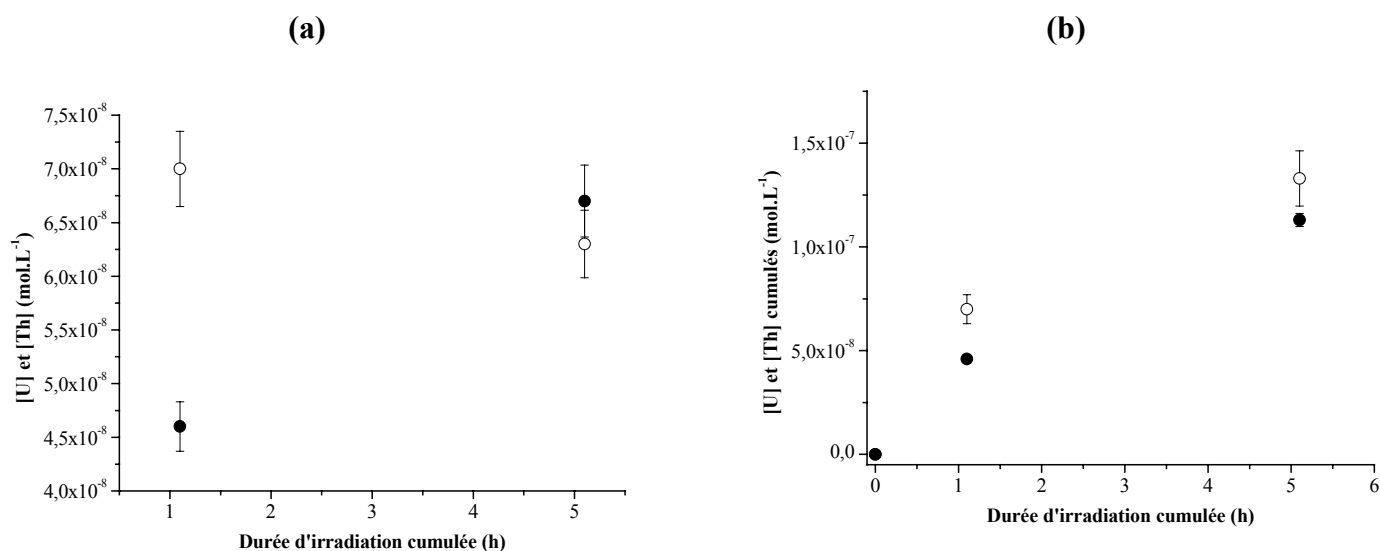


Figure 94. Evolution des concentrations en uranium et en thorium relâchés lors de l'irradiation (a) et variation des concentrations en uranium et en thorium relâchés en fonction de la fluence (b) pour un flux de $30.10^{10} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (\circ : Th et \bullet : U).

Comme cela était attendu, les concentrations en H_2O_2 et en radicaux libres présentent une forte influence sur la concentration d'uranium et de thorium dans sa solution. En effet, la faible valeur du flux de la première série d'expériences conduit à des concentrations inférieures à la limite de détection de l'appareillage utilisé pour effectuer ces mesures tandis que, dans la seconde série, l'augmentation de la concentration de H_2O_2 et de H_3O^+ associée à un flux plus élevé entraîne un relâchement plus important de l'uranium et/ou du thorium.

Le rapport de concentrations $[\text{Th}]/[\text{U}]$ renseigne sur la nature de la dissolution. D'après les valeurs de concentrations obtenues, il semble que la dissolution présente un caractère incongruent marqué ($[\text{Th}]/[\text{U}] = 1,5$ en solution pour une fluence de $12.10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 0,3 en solution pour une fluence de $43.10^{14} \text{ cm}^{-2}$, alors qu'il devrait être voisin de 9 en cas de congruence d'après la stœchiométrie du solide). Les résultats traduisent donc un relâchement préférentiel de l'uranium principalement lié à des phénomènes d'oxydation à la surface du solide.

Afin d'évaluer si la diminution du pH constitue la seule raison de l'augmentation du relâchement des radionucléides, les pertes de masse normalisées et ramenées à une heure de

lixiviation déterminées sur des échantillons irradiés ont été comparées à celles obtenues pour des échantillons non irradiés lixiviés en milieu acide (Tableau 38).

D'après ces résultats, il apparaît nettement que la perte de masse normalisée $N_L(U)_{1h}$ n'est pas le résultat de la seule influence des protons lors de la dissolution du solide mais traduit également l'effet des espèces radiolytiques dont H_2O_2 . Par ailleurs, les résultats obtenus lors des tests de lixiviation en présence de H_2O_2 révèlent une nette augmentation de la dissolution du matériau lorsque celui-ci est en contact avec des produits radiolytiques formés dans la cellule expérimentale. Cette augmentation atteint un facteur 200 à 300 pour les expériences menées à fort flux. Par ailleurs, la dissolution est incongruente, puisque les pertes de masse normalisées en thorium et en uranium sont égales à $N_L(U)_{1h} = 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}$ et $N_L(Th)_{1h} = 1,6.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}$ après une heure de lixiviation. Ainsi, il paraît indéniable que les espèces radicalaires à caractère oxydant interviennent dans la dissolution du matériau, afin d'expliquer la différence de comportement entre les deux cations métalliques. Des études complémentaires méritent d'être menées afin de confirmer ce dernier point.

Tableau 38. Pertes de masse normalisées moyennes en uranium (en g.m^{-2}) ramenées à une heure ($T = 25^\circ\text{C}$).

β-PDTU non irradié, sans irradiation		β-PDTU irradié sous faisceau He^{2+}	
Milieu lixiviant	$N_L(U)_{1h}$	Milieu lixiviant	$N_L(U)_{1h}$
Eau (pH = 5,6)	$2,1.10^{-8*}$	(Série 2) :	
pH = 3,7	$1,1.10^{-7*}$	pH = 3,7	10^{-3}
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$3,5.10^{-6}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{1h} = 1,4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	

* calculé à partir de l'étude sur l'effet du pH sur la lixiviation du β -PDTU non irradié [11]

Les études préliminaires relatives à la radiolyse sous faisceau d'ions He^{2+} présentées dans cette partie ont mis en évidence le relâchement préférentiel de l'uranium en solution lors de l'irradiation dans des proportions jusqu'à 300 plus élevées que celles observées sans irradiation. L'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène ainsi que la diminution du pH, conséquences de la radiolyse au sein de la solution, ne peuvent pas expliquer totalement cette différence, ce qui amène à supposer l'intervention d'autres espèces radiolytiques agressives tels que les radicaux dans le processus d'altération.

Des expériences complémentaires devraient être menées afin d'expliquer les phénomènes observés.

Le chapitre IV de ce mémoire a présenté les résultats préliminaires relatifs à l'étude de l'effet de l'irradiation in situ sur la dissolution des solutions solides de β -PDTU. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'expériences destinées à analyser les effets de la radiolyse du milieu lixiviant sur la dissolution du β -PDTU. Les échantillons ont donc été irradiés durant les tests de dissolution.

L'effet du peroxyde d'hydrogène issu de la radiolyse de l'eau α , dans un premier temps, été simulé par des tests de lixiviation dans des solutions de H_2O_2 à différentes concentrations sur des échantillons de β -PDTU. Il est apparu que la concentration en H_2O_2 présentait un effet modéré sur la vitesse de dissolution, l'ordre partiel par rapport à H_2O_2 étant estimé à $0,030 \pm 0,005$. L'hypothèse de la formation de colloïdes en suspension, probablement apparentés au peroxyde d'uranium $UO_4 \cdot xH_2O$, a été avancée en raison de l'observation d'un fort pouvoir diffusant des solutions sous faisceau laser. Toutefois aucune confirmation de l'existence d'une telle phase n'a pu être apportée par spectrométrie μ -Raman, microanalyses par sonde électronique ou microscopie électronique à balayage.

Lors des irradiations in situ sous rayonnement γ , il est apparu que le débit de dose, (de $1 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ à $56,6 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$) ne présentait aucun effet sur le relâchement des radioéléments lors de la lixiviation sous rayonnement d'échantillons frittés de β -PDTU. En revanche, la durée d'irradiation in situ par le rayonnement γ modifie sensiblement le relâchement de l'uranium dans le milieu juste après irradiation. Il n'en est pas de même pour le thorium dont la perte de masse normalisée est similaire en présence ou non d'irradiation. Il est donc probable que les espèces radiolytiques intervenant dans le mécanisme de dissolution soient des espèces peu stables disparaissant rapidement hors irradiation et dont le caractère oxydant vis-à-vis de l'uranium tétravalent permet d'expliquer la différence de comportement entre les deux radioéléments (Th et U).

Les irradiations in situ sous faisceau d'ions α ont permis d'aboutir à la même conclusion. Un relâchement préférentiel de l'uranium par rapport au thorium a été mis en évidence, témoignant de l'existence à la surface du solide de phénomènes d'oxydation qui s'appuient sur les propriétés spécifiques de l'uranium. Par ailleurs, la perte de masse en uranium en une heure dans la solution sous irradiation est jusqu'à 300 fois plus élevée que sans irradiation. L'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène et la diminution simultanée du pH, conséquences des phénomènes de radiolyse, ne permettent pas d'expliquer à elles seules cette augmentation importante du relâchement de l'uranium. L'intervention des espèces radicalaires radiolytiques pourrait expliquer ce phénomène. Des expériences complémentaires s'avèrent désormais nécessaires pour éclaircir ce dernier point.

Références bibliographiques

-
- [1] C. Houée-Levin, *Radiolyse - cours du DEA Chimie-Radioactivité-Radiochimie*, Université Paris-Sud-11, Orsay, 2002.
 - [2] J.W.T. Spinks, R.J. Woods, dans : « *An Introduction to Radiation Chemistry* », 3^{ème} édition, Wiley, New-York, 1990.
 - [3] G.V. Buxton, dans : « *Radiation Chemistry of the Liquid State : (1) Water and Homogeneous solutions. Radiation Chemistry. Principles and Application* », Eds. Farhataziz et Rodgers M.A.J., VCH Publishers, N.Y., 321, 1987.
 - [4] B. Hickel, *Radiolyse - cours du DEA Radioéléments-Radionucléides-Radiochimie*, Université Paris-Sud-11, Orsay, 1996.
 - [5] A.O. Allen, dans : « *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions* », D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, 1961.
 - [6] W.G. Burns, H.E. Sims, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 77, 2803, 1981.
 - [7] F. Clarens, J. de Pablo, I. Casas, J. Gimenez, M. Rovira, J. Merino, E. Cera, J. Bruno, J. Quinones, A. Matinez-Esparza, *J ; Nucl. Mater.*, 345, 225, 2005.
 - [8] R. Nagaishi, *Radiation Phys. and Chem.*, 60, 369, 2001.
 - [9] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, dans : « *The Stopping and range of ions in solids* », Ed. JF Ziegler, Vol.1, Pergamon Press, New York, 1985.
 - [10] J.F. Lucchini, dans : « *Influence de la radiolyse α de l'eau sur l'altération de la matrice UO_2 du combustible nucléaire usé* », Thèse de l'université Paris-Sud-11, n°6628, 2001.
 - [11] N. Clavier, dans : « *Elaboration de Phosphate Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU/Monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique* », Thèse de l'université Paris-Sud-11, IPNO-T-04-15, 2004.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a porté sur l'étude des effets de l'irradiation sur la structure de β -PDT et notamment les conséquences sur sa dissolution. Dans ce but, deux types d'expériences ont été menées. Les expériences réalisées *ex situ* consistaient à irradier des échantillons frittés de β -PDT ou de solutions solides de β -PDTU puis à les soumettre à des tests de lixiviation. Lors des expériences *in situ*, les échantillons ont été irradiés au cours des tests de lixiviation, permettant ainsi d'étudier l'effet de la radiolyse du milieu lixiviant sur la dissolution de la céramique.

La synthèse des échantillons a constitué la première étape de notre étude. La voie de synthèse retenue, mettant en jeu un intermédiaire cristallisé hydraté nommé PHPTH (ou PHPTUH dans le cadre de la synthèse des solutions solides de β -PDTU), a permis d'obtenir des échantillons de densité relative voisine de 95%, présentant une faible surface spécifique et une bonne cohésion mécanique nécessaire aux expériences ultérieures. Ces échantillons ont été caractérisés par différentes techniques afin de s'assurer de leur homogénéité et de l'absence de phases secondaires.

Les expériences d'irradiation *ex situ* ont été réalisées à température ambiante sous faisceaux d'ions d'énergies comprises entre environ 1,6 MeV et 840 MeV afin d'étudier l'influence des deux types de dépôts d'énergie (TEL nucléaire et TEL électronique). Rappelons que les conditions d'irradiation ont été délibérément choisies de manière à provoquer l'altération significative des échantillons. Elles étaient donc particulièrement pénalisantes et très éloignées des conditions réelles de stockage. Des expériences ont également été effectuées sous rayonnement γ afin de simuler l'effet des désexcitations γ et les interactions électroniques entre la particule incidente et le matériau cible.

L'irradiation du β -PDT sous faisceau d'ions induit des modifications structurales importantes, pouvant conduire à l'amorphisation complète du matériau si le dépôt d'énergie est suffisant et si la fluence critique est atteinte. L'amorphisation est alors parfaitement décrite par le modèle d'impact direct. Pour des expériences d'irradiation à dépôt d'énergie majoritairement électronique, l'amorphisation totale ne peut être atteinte que si le dépôt d'énergie est supérieur à une valeur limite estimée à $5 \text{ MeV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. En dessous de cette valeur, l'amorphisation demeure partielle.

La morphologie du matériau amorphisé diffère significativement de celle du matériau non irradié : en plus d'une disparition des joints de grains, l'amorphisation s'accompagne

d'une augmentation de la porosité inframicroscopique et d'une diminution du volume de maille d'environ 3% probablement liée à une réorganisation des groupements phosphate. Les effets de l'irradiation ne paraissent pas dépendants de la composition chimique du solide (β -PDT ou β -PDTU) confirmant ainsi la possibilité d'utiliser les solutions solides de β -PDTU irradiées au lieu du β -PDT irradié lors des tests de lixiviation. En outre, l'amorphisation n'affecte pas la composition chimique du matériau, le rapport caractéristique (Th+U)/P demeurant inchangé. Des défauts ponctuels dans le sous-réseau phosphate ont été mis en évidence à l'aide d'analyses RPE. Mais ils sont présents en faible quantité puisque les vibrations des liaisons des groupements phosphate et diphosphate demeurent observables par spectroscopie μ -Raman dans le cas d'échantillons complètement amorphisés.

Le β -PDT présente une capacité de recristallisation par recuit thermique. Ce dernier permet de reformer du β -PDT cristallisé dont les paramètres de maille sont identiques à ceux du β -PDT avant irradiation. Le processus de recuit se déroule en deux étapes. La première, mise en évidence à partir des expériences de RPE, correspond à des transferts d'électrons conduisant au recuit des défauts paramagnétiques du réseau phosphate. La seconde, observable par DRX, aboutit au recuit de la structure cristalline. Elle implique un processus de croissance de la phase cristallisée par nucléation. Le recuit est donc isotrope. Le processus d'altération sous irradiation semble donc réversible, sur le plan structural, grâce à ce recuit thermique.

Les études *ex situ* relatives à la résistance à l'altération aqueuse des échantillons de β -PDTU irradiés sous faisceaux d'ions ont mis en évidence une influence significative de la fraction amorphe sur la vitesse de dissolution normalisée du matériau. Quelle que soit la température de lixiviation, les échantillons de β -PDTU de fraction amorphe égale à l'unité présentent un taux de lixiviation normalisé environ dix fois plus élevé que les échantillons non irradiés. Cet effet de la fraction amorphe sur la vitesse de dissolution a des répercussions sur la durée de la phase congruente lors de la dissolution. La précipitation du thorium sous forme d'une phase néoformée intervient plus rapidement en présence de phase amorphe. En revanche, ni l'énergie d'activation du processus de dissolution, ni l'ordre partiel par rapport aux protons, ni l'effet des ions complexants ne paraissent sensibles à la fraction amorphe.

Contrairement à la vitesse de dissolution, la thermodynamique paraît indépendante de l'irradiation préalable des échantillons. Les mécanismes de dissolution et de précipitation de la phase néoformée, identifiée comme le PHPTH ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), sont parfaitement similaires à ceux proposés dans le cas de la lixiviation d'échantillons de β -PDTU non irradiés.

L'ensemble des résultats relatifs aux expériences d'irradiation et de lixiviation *ex situ* permet de soulever l'hypothèse d'une altération sous irradiation à deux niveaux. Le premier niveau concerne le réseau cristallin à grande échelle. Il est caractérisé par DRX, technique

utilisée pour déterminer la fraction amorphe. Cette technique occulte cependant l'état du matériau à l'échelle de la liaison chimique, comme les groupements phosphate. A ce second niveau, il apparaît que le β -PDT n'est pas complètement endommagé pour les ordres de grandeur des fluences utilisées lors des expériences. Une telle observation est cohérente avec le processus de recuit dont les deux étapes successives correspondent à un recuit à l'échelle des groupements phosphate puis à l'échelle de l'ensemble du système cristallin. L'étude de la résistance du matériau à l'altération aqueuse conduit également à supposer l'existence de deux niveaux d'altération. Ainsi, la fraction amorphe définie par DRX « décrivant » l'état d'altération du réseau cristallin, masque les différents degrés d'altération à l'échelle de la liaison chimique, que les tests de lixiviation permettent alors de révéler. L'étude des propriétés chimiques du matériau irradié apparaît comme complémentaire des études physiques réalisées à l'aide de la DRX. Il s'avère donc nécessaire d'associer des techniques de caractérisation physiques (DRX, RPE) et chimiques (lixiviation), la complémentarité de ces techniques permettant de définir de façon plus précise l'état d'altération d'un échantillon irradié, voué à être altéré par une solution aqueuse.

Les expériences *in situ* ont permis de mettre en évidence l'influence de la radiolyse du milieu sur la dissolution du β -PDT. En particulier, le rôle du peroxyde d'hydrogène a été souligné par des expériences préalables de lixiviation en milieu peroxyde hors irradiation, puis par des lixiviations sous rayonnement γ et α . Toutefois, il est apparu que ni l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène, ni la diminution simultanée du pH, toutes deux conséquences de la radiolyse de la solution, ne permettent d'expliquer l'augmentation importante du relâchement de l'uranium observée lors des tests de dissolution sous irradiation γ et α . L'intervention d'espèces radicalaires d'origine radiolytique pourrait expliquer ce phénomène. Des expériences complémentaires s'avèrent désormais nécessaires pour éclaircir ce point particulier.

Ce travail a donc apporté des réponses sur la sensibilité du β -PDT à l'irradiation dans les conditions retenues pour cette étude. Nous avons extrapolé ces résultats pour estimer le comportement du β -PDT en condition de stockage. Le matériau pourrait s'amorphiser après quelques milliers d'années si l'on exclut tout phénomène de recuit et que l'on fait abstraction des phénomènes cinétiques de l'amorphisation due au conditionnement des actinides. Toutefois, même dans cette perspective pénalisante pour le β -PDT, ce dernier présente une résistance à l'altération aqueuse encore performante, tant la vitesse de dissolution du β -PDT non irradié est faible. Par ailleurs, l'apparition d'une phase néoformée à la saturation du milieu, qui intervient d'autant plus rapidement que le matériau est amorphisé, devrait limiter significativement le relâchement des radionucléides vers la biosphère.

Sur la base des résultats acquis, de nombreuses études restent à réaliser afin de lever les points d'ombre qui subsistent à l'issue de ce travail.

- Les expériences d'irradiation réalisées au cours de ce travail ont porté sur l'effet de la fluence. Le flux constitue un autre paramètre important dans la cinétique d'altération d'un matériau sous irradiation. Par ailleurs, toutes les irradiations présentées ont été effectuées à température ambiante. Afin d'étudier la compétition entre la cinétique d'amorphisation sous faisceau et celle du recuit thermique, il serait nécessaire de réaliser des irradiations en température. Ces expériences fourniraient des informations précieuses sur une éventuelle température limite au delà de laquelle l'amorphisation du β -PDT deviendrait impossible.

- Notre étude s'est limitée aux irradiations par des ions d'énergies comprises entre environ 1 et 840 MeV afin de pouvoir altérer significativement le matériau et sur une épaisseur suffisante pour être observable lors des expériences de lixiviation. Cela nous a permis d'étudier l'influence spécifique des dépôts d'énergie électronique. Il serait à présent intéressant de réaliser le même type d'études avec des ions dont le dépôt d'énergie présenterait une composante nucléaire dominante avec des irradiations d'énergie voisine de quelques centaines de keV. Cela rapprocherait les conditions de l'expérience de celles du stockage (les noyaux de recul émis lors des désintégrations α ont une énergie de quelques centaines de keV). Il conviendrait alors d'adapter les techniques de caractérisation afin de pouvoir analyser des épaisseurs altérées beaucoup plus faibles. L'obtention de monocristaux de β -PDT (et des solutions solides associées) faciliterait ces études en offrant la possibilité d'utiliser des techniques de caractérisation telles que la RBS. Toutefois, leur préparation s'avère particulièrement délicate et fastidieuse.

- L'une des principales interrogations subsistant au terme de ce travail porte sur la nature des défauts ponctuels créés sous irradiation. La RPE a permis de montrer l'existence de défauts au sein du réseau phosphate. Des investigations par annihilation de positons permettraient d'identifier plus précisément les lacunes éventuelles et leur répartition au sein de la phase irradiée. De telles expériences dans ce sens devraient être menées prochainement en collaboration avec le CERI dans le cadre des actions développées au sein du GdR NOMADE.

- Les expériences d'irradiation *in situ* ont mis en évidence une influence de la radiolyse sur le processus de dissolution. Le peroxyde d'hydrogène semble y jouer un rôle particulier mais non exclusif. Des études approfondies sont donc nécessaires pour permettre d'identifier les autres espèces radiolytiques pouvant éventuellement interférer dans le processus de dissolution.

- La principale voie retenue au cours de ce travail pour simuler l'effet de la désintégration des radionucléides contenus dans la matrice correspond à des expériences d'irradiation externe. Néanmoins, le dopage du β -PDT avec des isotopes d'actinides de fortes activités spécifiques (tels que le plutonium ^{238}Pu ou le curium ^{244}Cm) devrait s'avérer riche en

informations. En effet, l'irradiation, même accélérée par rapport aux conditions réelles d'un stockage éventuel en raison d'une activité spécifique importante, reproduirait une irradiation en volume (et non en surface comme celle obtenue sous faisceau d'ions). A ce titre, des expériences de dopage d'échantillons de β -PDT avec des quantités pondérables de plutonium ^{239}Pu ont été menées en 1996. L'évolution de la structure cristalline des échantillons est suivie depuis par DRX, parallèlement à l'étude de la durabilité chimique. Les principaux résultats acquis sont consignés dans les tableaux 41 à 43.

Tableau 39. Evolution des paramètres de maille et du volume de maille de la solution solide de β -PDTPu dopé avec 16,4 % en masse.

Age (mois)	Dose cumulée ($\alpha\cdot\text{g}^{-1}$)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	0	12,779(6)	10,365(3)	7,027(3)	930(1)
16	$1,4\cdot 10^{16}$	12,770(1)	10,362(7)	7,013(6)	928(2)
36	$4,0\cdot 10^{16}$	12,763(9)	10,366(7)	7,023(7)	929(2)
90	$9,9\cdot 10^{16}$	12,778(1)	10,380(1)	7,034(1)	929(2)

Tableau 40. Largeurs à mi-hauteur moyennes des pics DRX du diagramme enregistré pour la solution solide de β -PDT ^{239}Pu (16,4% en masse).

Age (années)	2	4	8
Largeur à mi-hauteur (degrés)	$0,21 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,02$

Tableau 41. Taux de dissolution normalisés ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) obtenus lors des tests de lixiviation à 25°C dans de l'eau sur des échantillons de solutions solides de β -PDT ^{239}Pu [1].

Solide lixivié	$R_L(\text{Pu})$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$)	Durée du test de lixiviation	pH
dans l'eau distillée			
$\text{Th}_{3,6}\text{Pu}_{0,4}\text{P}_6\text{O}_{23}$	$(2,4 \pm 0,1)\cdot 10^{-6}$	1500	3,9
$\text{Th}_3\text{PuP}_6\text{O}_{23}$	$(2,6 \pm 0,1)\cdot 10^{-6}$	1500	3,9
dans l'eau de Volvic			
$\text{Th}_3\text{PuP}_6\text{O}_{23}$	$(4,8 \pm 0,3)\cdot 10^{-8}$	300	7,0
$\text{Th}_3\text{PuP}_6\text{O}_{23}$	$(1,5 \pm 0,1)\cdot 10^{-6}$	1000	4,5

Référence bibliographique

- [1] A.C. Robisson, N. Dacheux, J. Aupiais, *J. Nucl. Mater.*, 306, 134, 2002.

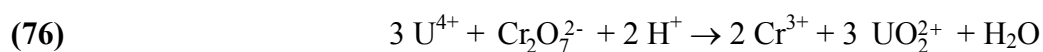
Ces résultats attestent d'un comportement encourageant du β -PDT dopé avec plutonium ^{239}Pu aussi bien au niveau structural que vis-à-vis de l'altération aqueuse. Dans ces conditions, des expériences concernant le dopage d'échantillons avec des quantités pondérables de plutonium ^{238}Pu devraient être menées car elles permettraient de corréler les résultats obtenus dans le cadre de ce travail par l'irradiation externe (ayant principalement lieu en surface) à ceux consécutifs à une irradiation interne (intervenant principalement en volume). Malheureusement, de telles expériences initialement prévues dans le cadre de ce travail n'ont pu avoir lieu en raison des fortes contraintes liées à la manipulation d'isotopes d'activité spécifique élevée tels que le plutonium ^{238}Pu . Elles devraient débiter au cours de l'année 2006, à l'Institut des TransUraniens (ITU) de Karlsruhe dans le cadre du réseau d'excellence ACTINET et des actions menées au sein du Groupe de Recherches NOMADE.

Annexe 1. Techniques expérimentales

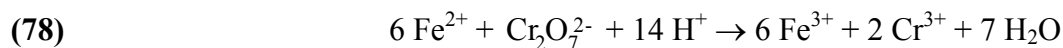
A1.1. Techniques relevant de la synthèse des échantillons

Les produits chimiques utilisés lors des synthèses, des analyses et des tests de dissolution (HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , ...) sont de qualité "pro-analysis" et ont été obtenus auprès de VWR, Sigma-Aldrich ou Merck. Les solutions de chlorure de thorium ont été préparées par dilution d'une solution mère obtenue à l'usine d'extraction des ions terre rares des minerais monazitiques Rhodia de La Rochelle. Les solutions de nitrate de thorium ont été obtenues par dissolution de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique 1M. Les solutions d'uranium (IV) résultent de l'attaque chimique de copeaux provenant de l'usinage de barreaux d'uranium métallique. Les copeaux sont tout d'abord rincés dans l'acétone de manière à éliminer les traces de graisse issues de l'usinage des barreaux. Un deuxième lavage, effectué dans l'acide chlorhydrique 1 à 2 M, permet l'élimination des oxydes présents à la surface. Après rinçage dans l'eau, dans l'éthanol puis attaque chimique par HCl 5 M, la solution résultante présente encore des traces d'oxydes non dissous (gangue), alors séparées par centrifugation à $13000 \text{ tours.min}^{-1}$. Il est possible d'observer brièvement la présence d'uranium (III) lors de l'attaque acide, celui-ci présentant une couleur rouge brique caractéristique. La concentration en acide est ensuite ajustée jusqu'à 6 M environ. Dans ces conditions, l'uranium tétravalent est stable pendant plusieurs mois. Les solutions d'ions terres rares ont été préparées par dissolution de sels LnCl_3 ou $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ hydratés respectivement dans l'acide chlorhydrique ou nitrique (environ 1M).

Toutes les solutions ont été dosées par colorimétrie suivant un dosage indirect en présence de pyridyl-azo-naphtol (PAN) ou de β -diphénylamine (pour l'uranium tétravalent) en tant qu'indicateur [1]. Pour cela, une aliquote de solution est prélevée et pesée. Un réactif est ensuite ajouté en excès : l'EDTA pour les solutions de thorium et d'ions terres rares, le dichromate de potassium pour celles d'uranium (IV) de manière à assurer la complexation totale du thorium ou l'oxydation totale de l'uranium (IV) en ion moléculaire uranyle selon les réactions (la complexation des ions terres rares, analogue à celle des ions thorium, n'est pas indiquée ici) :



Le dosage de l'excès d'EDTA ou d'ions dichromate est ensuite effectué à l'aide d'une solution titrée de sulfate de cuivre (environ 0,05 M) pour le premier, ou de sel de Mohr (environ 0,1 M) pour le second, selon les deux réactions :



Dans le cas des solutions de thorium, un dosage par scintillation liquide α (PERALS) [2] a été réalisé dans un premier temps mais a conduit à des valeurs surestimées des concentrations (de 5 à 8% environ) en raison de la présence de thorium ^{230}Th issu de la famille de ^{238}U (radionucléide également présent dans les minerais monazitiques).

Les traitements thermiques ont été réalisés dans des nacelles d'alumine sous air ou sous atmosphère inerte (argon) pour les échantillons contenant de l'uranium tétravalent (on n'observe alors que peu ou pas d'oxydation de l'uranium (IV) en uranyle). Pour des températures comprises entre 1150 et 1300°C, un four tubulaire PYROX HM 40 (sous argon) et un four à moufle PYROX MDB 15 (sous air) ont été utilisés. Pour des températures inférieures, des fours tubulaires ADAMEL FR 20 et PYROX MN 35/150 ont été employés, indifféremment sous air ou sous atmosphère contrôlée. Les rampes de montée et de descente programmées pour ces traitements thermiques ont généralement varié de 2 à 5°C.min⁻¹.

Dans le cas des solutions solides de PHPTUH, les poudres ont été mélangées intimement préalablement aux traitements thermiques à l'aide d'un vibrobroyeur Retsch MM200 utilisant des jarres et des billes en zircone.

A1.2. Techniques relevant de la caractérisation des échantillons

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés à l'aide de diffractomètres de type Röntgen, BRUKER AXS – D8 Advance et X'Pert-PRO – PW 3040/60, les deux systèmes utilisant la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les spectres ont généralement été enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 10 et 60° avec un pas de 0,01° et des vitesses d'acquisition variant de 0,2 à 2 °.min⁻¹. Pour tous les échantillons, les positions des raies de diffraction, les aires et les largeurs à mi-hauteur ont été déterminées à l'aide du logiciel DIFFRAC-AT V 3.0 (Siemens) fourni par la société SOCABIM [3]. L'affinement des paramètres de maille a été obtenu en utilisant le logiciel U-FIT [4]. Pour tous les diagrammes de diffraction des rayons X, les bases de données JCPDS de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) ont été consultées en vue de l'identification des

phases. La profondeur de pénétration des rayons X dans le β -PDT est estimé grâce au logiciel AbsorbDX [3], à environ 10 μm pour un angle incident de 90° . Dans le cas d'échantillons frittés, l'échantillon était posé sur un petit bloc de pâte à modeler permettant d'ajuster la position du plan « zéro ». Le porte-échantillon était mis en rotation à la vitesse de 60 tours par minutes, afin de moyenner une éventuelle orientation préférentielle des cristaux dans le plan de la surface.

La pureté chimique et la stœchiométrie des solides synthétisés ont été vérifiées au moyen de Micro-Analyses par Sonde Electronique (MASE). Un appareil CAMECA SX 50 a été employé pour les expériences par MASE en utilisant une tension d'accélération de 15 kV et une intensité de courant de 10 nA. Le diamètre du faisceau résultant était d'environ 1 μm . Afin de rendre ces résultats quantitatifs, des échantillons de référence ont été considérés : l'oxyde de thorium ThO_2 (raie M_α du thorium), l'oxyde d'uranium (IV) UO_2 (raie M_β de l'uranium), le phosphate de samarium SmPO_4 (raie K_α du phosphore), le phosphate de lanthane LaPO_4 (raie L_α du lanthane), un alliage intermétallique GdTiGe (raie L_α du gadolinium) et le phosphate de néodyme NdPO_4 (raie L_α du néodyme). Des micrographies en mode X-EDS (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) ont aussi été réalisées au moyen de cette appareil.

La surface spécifique des échantillons a été déterminée à l'aide d'un appareil COULTER SA 3100 selon la méthode BET impliquant un processus d'adsorption d'azote. Les échantillons ont tous été soumis à un dégazage à $100\text{-}150^\circ\text{C}$ avant d'effectuer les mesures de manière à éliminer les traces d'eau adsorbée à la surface du solide.

L'observation des échantillons par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'université Henri Poincaré de Nancy I sur un appareil HITACHI S2500. La tension d'accélération généralement utilisées lors des observations était de 15 kV. Par ailleurs, des analyses ponctuelles par X-EDS (X-ray Energy Dispersion Spectroscopy) ont permis d'identifier les phases observées.

Les analyses par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ont été réalisées au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé du Mans sur un spectromètre Brücker 200D travaillant dans la bande X (9,5 GHz). La puissance est fixée 0,1 mW et la modulation d'amplitude à 1 Gauss. Les spectres sont enregistrés sur le domaine 0-9000 Gauss.

A1.3. Techniques associées au frittage

La mise en forme des échantillons pulvérulents à basse température a été effectuée entre 100 et 800 MPa au moyen d'une presse hydraulique Graseby / Specac fournie par Eurolab. De manière à obtenir des compacts cylindriques ou parallélépipédiques, des matrices en carbure de tungstène fournies par Siametir ont été employées.

La densité des échantillons pulvérulents et frittés a été déterminée en utilisant des techniques de pycnométrie à eau ou hélium. Les mesures dans l'eau ont été réalisées au moyen du module de pycnométrie équipant une balance METTLER-TOLEDO AX204 : la mesure donne alors accès à la porosité totale de l'échantillon, l'eau ne pénétrant pas dans les pores ouverts du solide. Les mesures de pycnométrie à hélium, réalisées sur un ultrapycnomètre QUANTACHROME, ont permis d'accéder aux valeurs de porosité ouverte et à celles correspondant à la porosité fermée par rapport à la valeur obtenue par pycnométrie à eau. Pour les échantillons frittés, la densité géométrique moyenne a été déterminée d'après une série d'au moins 10 mesures des dimensions du compact au moyen d'un pied à coulisse de précision ROCH Digital 2.

A1.4. Techniques relevant de la dissolution des échantillons

Les tests de lixiviation ont été réalisés dans des flacons en polyéthylène de haute densité (HDPE) pour les expériences menées à des températures inférieures ou égales à 50°C et dans des flacons en polytétrafluoroéthylène (PTFE) au delà. Nous avons préalablement vérifié que, dans les conditions expérimentales retenues, moins de 1% des éléments présents en solution était adsorbé sur les parois de ces flacons.

La mesure des concentrations en solution a été réalisée par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy) dans les laboratoires de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) de Fontenay-Aux-Roses sur un appareil FISIONS PLASMA QUAD. Afin d'éliminer tous les problèmes liés à l'instabilité du plasma et à la transmission du spectromètre, deux standards internes (terbium et bismuth), ont été ajoutés aux échantillons. Les concentrations obtenues ont par ailleurs été déterminées en considérant la valeur moyenne d'au moins quatre mesures.

La concentration en uranium a également été mesurée par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (ou SLRT). Cette technique s'appuie sur les propriétés de fluorescence de l'ion uranyle en milieu phosphate sous l'effet d'une excitation laser. Très sensible, cette

technique permet de mesurer des concentrations parfois voisines de quelques ppb. Le laser utilisé est un Nd –YAG pulsé 7 ns utilisé à une fréquence de 10 Hz. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 266 nm. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre couplé à une caméra CCD (Princeton Instrument) et du logiciel Winspec, dans la région correspondant aux pics de fluorescence de l'uranyle, entre 450 et 600 nm.

Annexe 2. Indexation des raies de diffraction du PHPTH et du β -PDT

A2.1. PHPTH ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$)

Tableau A2.1. Indexation des principales raies de diffraction du PHPTH [5].

h	k	l	2θ	I	I/I ₀
1	1	0	13,858	147	58
4	0	0	16,563	252	100
3	1	0	18,168	82	32
1	1	1	18,765	138	55
3	1	1	22,165	153	61
6	0	0	24,955	104	41
0	0	2	25,336	121	48
0	2	0	26,627	25	10
2	0	2	26,691	42	17
5	1	1	27,797	72	29
0	2	1	29,554	154	61
4	0	2	30,422	120	48
2	2	1	30,737	25	10
3	1	2	31,355	45	18
7	1	0	32,176	41	16
4	2	1	34,065	115	46
7	1	1	34,678	102	40
6	0	2	35,859	30	12
6	2	1	39,055	30	12
1	1	3	41,020	26	10
7	1	2	41,389	31	12
0	0	0	42,211	39	15
3	3	0	42,436	41	16
8	0	2	42,452	34	14
3	1	3	42,799	61	24
8	2	1	45,257	42	17
0	2	3	47,349	63	25
0	0	2	49,872	25	10
3	3	2	50,070	37	15
4	2	3	50,502	44	18
1	1	1	50,531	76	30
7	3	0	50,631	43	17
7	1	3	50,949	61	24
0	2	1	52,369	31	12
7	3	2	57,443	35	14

A2.2. β -PDT ($\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)$)Tableau A2.2. Indexations des principales raies de diffraction du β -PDT [6]

h	k	l	2 θ calculé	2 θ observé	d calculé	d observé	I/I ₀
1	1	0	10,919	10,902	8,1026	8,1154	2
2	0	0	13,755	13,750	6,4379	6,4402	4
2	1	0	16,181	16,171	5,4777	5,4810	39
0	2	0	17,009	17,014	5,2129	5,2113	84
1	2	0	18,361	18,378	4,8319	4,8275	4
2	1	1	20,512	20,510	4,3297	4,3302	96
3	1	0	22,401	22,398	3,9688	3,9693	11
0	0	2	25,198	25,193	3,5342	3,5349	49
3	1	1	25,743	25,751	3,4606	3,4595	8
1	3	0	26,566	26,576	3,3552	3,3540	23
3	2	0	26,908	26,879	3,3134	3,3169	5
1	1	2	27,534	27,534	3,2394	3,2394	16
4	0	0	27,713	27,732	3,2189	3,2167	9
2	3	0	29,201	29,203	3,0581	3,0580	23
2	1	2	30,091	30,090	2,9697	2,9698	22
4	0	1	30,515	30,539	2,9295	2,9272	100
2	3	1	31,884	31,886	2,8067	2,8065	78
4	2	0	32,696	32,690	2,7388	2,7393	10
2	2	2	33,651	33,644	2,6632	2,6638	5
0	4	0	34,407	34,416	2,6065	2,6058	20
4	2	1	35,139	35,137	2,5538	2,5539	54
3	3	1	35,583	35,576	2,5230	2,5234	6
1	3	2	36,941	36,947	2,4333	2,4329	7
4	0	2	37,802	37,804	2,3798	2,3797	9
4	3	0	38,105	38,112	2,3616	2,3611	5
2	3	2	38,945	38,948	2,3126	2,3124	22
3	4	0	40,490	40,492	2,2278	2,2277	4
5	2	1	41,129	41,101	2,1947	2,1961	3
4	2	2	41,721	41,720	2,1649	2,1649	43
3	4	1	42,546	42,595	2,1248	2,1224	8
6	1	0	43,033	43,079	2,1019	2,0997	45
4	4	0	44,738	44,712	2,0257	2,0267	6
6	1	1	44,994	44,979	2,0147	2,0153	7
2	5	0	45,737	45,721	1,9837	1,9843	11
4	3	2	46,234	46,247	1,9635	1,9630	7
4	4	1	46,643	46,636	1,9473	1,9475	35
2	5	1	47,611	47,612	1,9099	1,9098	51
2	3	3	48,791	48,787	1,8664	1,8665	37
6	3	0	49,948	49,924	1,8259	1,8267	25
			D = 0,0113		F ₂₀ = 60 (0,009 ; 37)		
			R = 0,0171		F ₃₀ = 50 (0,010 ; 63)		

Annexe 3. Concentrations en actinides mesurées lors de quelques tests de lixiviation

Tableau A3.1. Concentrations élémentaires obtenues lors du test de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M , $T=25^\circ\text{C}$, mode statique) de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $f_a=1$).

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
0,125	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
1	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
2	$8,5 \cdot 10^{-6}$	---
2,5	$8,2 \cdot 10^{-6}$	---
5	$8,0 \cdot 10^{-6}$	---
8	$9,1 \cdot 10^{-6}$	---
12	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
19	$1,2 \cdot 10^{-5}$	---
22	$1,1 \cdot 10^{-5}$	---
28	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
33	---	---
48	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$
63	$1,3 \cdot 10^{-5}$	---
78	$1,3 \cdot 10^{-5}$	---
86	$1,3 \cdot 10^{-5}$	---
111	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$
126	$1,3 \cdot 10^{-5}$	---
142	$1,4 \cdot 10^{-5}$	---
177	---	$8,3 \cdot 10^{-5}$
196	$1,4 \cdot 10^{-5}$	---
254	$1,5 \cdot 10^{-5}$	---

Tableau A3.2. Concentrations élémentaires obtenues lors du test de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M , $T=25^\circ\text{C}$, mode statique) de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $f_a=0,8$).

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
1	$2,7.10^{-7}$	$3,1.10^{-6}$
2	$6,2.10^{-7}$	---
5	$8,3.10^{-7}$	$1,1.10^{-5}$
9	$8,3.10^{-7}$	---
16	$9,2.10^{-7}$	---
23	$1,2.10^{-6}$	---
33	$1,5.10^{-6}$	$2,1.10^{-5}$
41	$1,8.10^{-6}$	---
47	$1,9.10^{-6}$	$2,7.10^{-5}$
56	$2,3.10^{-6}$	---
72	$2,7.10^{-6}$	---
85	$2,7.10^{-6}$	$3,3.10^{-5}$
103	$3,1.10^{-6}$	---
107	$2,8.10^{-6}$	$3,7.10^{-5}$
126	$4,8.10^{-6}$	---
174	$5,6.10^{-6}$	---
231	$5,9.10^{-6}$	$6,0.10^{-5}$
265	$6,0.10^{-6}$	---

Tableau A3.3. Concentrations élémentaires obtenues lors du test de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M , $T=25^\circ\text{C}$, mode statique) de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $f_a=0,6$).

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
3	$6,9.10^{-8}$	$1,2.10^{-6}$
5	$9,8.10^{-8}$	---
7	$1,2.10^{-7}$	---
11	$1,6.10^{-7}$	---
14	$2,1.10^{-7}$	---
18	$2,0.10^{-7}$	---
33	$3,3.10^{-7}$	---
42	$3,5.10^{-7}$	---
53	$3,9.10^{-7}$	---

Tableau A3.4. Concentrations élémentaires obtenues lors du test de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M , $T=25^\circ\text{C}$, mode statique) de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $f_a=0,4$).

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
2	$1,0 \cdot 10^{-7}$	---
4	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
7	$8,0 \cdot 10^{-7}$	---
9	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
14	$1,1 \cdot 10^{-6}$	---
18	$1,2 \cdot 10^{-6}$	---
22	$1,5 \cdot 10^{-6}$	---
29	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
36	$1,4 \cdot 10^{-6}$	---
59	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$

Tableau A3.5. Concentrations élémentaires obtenues lors du test de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M , $T=25^\circ\text{C}$, mode statique) de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $f_a=0,2$).

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
1	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
5	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
7	---	---
9	$7,3 \cdot 10^{-7}$	---
16	$1,1 \cdot 10^{-6}$	---
23	$1,4 \cdot 10^{-6}$	---
33	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
41	$1,7 \cdot 10^{-6}$	---
47	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
56	$2,0 \cdot 10^{-6}$	---
72	$2,2 \cdot 10^{-6}$	---
85	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
103	---	---
107	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$
126	$3,4 \cdot 10^{-6}$	---
174	$4,6 \cdot 10^{-6}$	---
231	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$
265	$7,2 \cdot 10^{-6}$	---

Tableau A3.6. Concentrations élémentaires obtenues lors du test de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M , $T=90^\circ\text{C}$, mode statique) de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $f_a=1$).

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
0,125	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
1	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
2	$2,0 \cdot 10^{-5}$	---
2,5	$2,3 \cdot 10^{-5}$	---
5	$4,0 \cdot 10^{-5}$	---
8	$4,1 \cdot 10^{-5}$	---
12	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
19	$6,6 \cdot 10^{-5}$	---
22	$6,3 \cdot 10^{-5}$	---
28	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
48	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$
63	$1,1 \cdot 10^{-4}$	---
78	$1,2 \cdot 10^{-4}$	---
86	$1,2 \cdot 10^{-4}$	---
111	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
126	$1,5 \cdot 10^{-4}$	---
142	$1,6 \cdot 10^{-4}$	---
177	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
196	$1,6 \cdot 10^{-4}$	---

Tableau A3.7. Concentrations élémentaires obtenues lors du test de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M , $T=90^\circ\text{C}$, mode statique) de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $f_a=0,8$).

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
1	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
5	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$
9	$2,2 \cdot 10^{-6}$	---
16	$1,4 \cdot 10^{-5}$	---
23	$1,6 \cdot 10^{-5}$	---
33	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$
41	$3,1 \cdot 10^{-5}$	---
47	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$
56	$4,3 \cdot 10^{-5}$	---
72	$4,3 \cdot 10^{-5}$	---
85	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
107	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
126	$4,9 \cdot 10^{-5}$	---
174	$5,6 \cdot 10^{-5}$	---
231	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$
265	$1,1 \cdot 10^{-4}$	---

Tableau A3.8. Concentrations élémentaires obtenues lors du test de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M , $T=90^\circ\text{C}$, mode statique) de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $f_a=0,6$).

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
3	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
5	$2,4 \cdot 10^{-6}$	---
7	$3,5 \cdot 10^{-6}$	---
11	$4,8 \cdot 10^{-6}$	---
14	$5,7 \cdot 10^{-6}$	---
18	$6,0 \cdot 10^{-6}$	---
33	$6,6 \cdot 10^{-6}$	---
42	$8,2 \cdot 10^{-6}$	---
53	$8,2 \cdot 10^{-6}$	---

Tableau A3.9. Concentrations élémentaires obtenues lors du test de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M , $T=90^\circ\text{C}$, mode statique) de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $f_a=0,4$).

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
3	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
7	$2,0 \cdot 10^{-5}$	---
17	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
22	$4,8 \cdot 10^{-5}$	---
27	$5,2 \cdot 10^{-5}$	---
35	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$
48	$5,3 \cdot 10^{-5}$	---
58	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
70	$8,8 \cdot 10^{-5}$	---
113	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
158	$1,6 \cdot 10^{-4}$	---

Tableau A3.10. Concentrations élémentaires obtenues lors du test de lixiviation (HNO_3 10^{-1}M , $T=90^\circ\text{C}$, mode statique) de β -PDTU irradié (Kr 840 MeV, $f_a=0,2$).

Durée de lixiviation	C_U (M)	C_{Th} (M)
1	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
2	$3,0 \cdot 10^{-6}$	---
5	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
7	$5,9 \cdot 10^{-6}$	---
16	$9,0 \cdot 10^{-6}$	---
23	$7,2 \cdot 10^{-6}$	---
33	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
41	$9,1 \cdot 10^{-6}$	---
47	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
72	$8,8 \cdot 10^{-6}$	---
85	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
107	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
126	$1,4 \cdot 10^{-5}$	---
174	$1,5 \cdot 10^{-5}$	---
231	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$
265	$2,5 \cdot 10^{-5}$	---

Annexe 4. Calcul des coefficients d'activité des ions en solution : modèles de correction de force ionique

Différents modèles permettent d'estimer la valeur des coefficients d'activité des espèces ioniques en phase aqueuse et, ainsi, d'accéder aux constantes d'équilibres. L'ensemble de ces modèles repose sur les diverses interactions de type électrostatique que peut subir un ion en solution, principalement vis-à-vis d'espèces de charge opposée [7,8]. Quatre approches, utilisables sur des domaines différents de concentration, seront présentées.

A4.1. Théorie de Debye-Hückel

La théorie de Debye-Hückel prend en compte les interactions électrostatiques à longue distance des ions de charge opposée en assimilant chaque espèce à une charge ponctuelle. Le coefficient d'activité d'une espèce est alors exprimé en fonction de la force ionique du milieu et de la charge de l'espèce considérée selon la relation suivante :

$$(79) \quad \log \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I_m}$$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i ;
 z_i , la charge de l'espèce i ;
 A , le coefficient de Debye-Hückel ;
 I_m , la force ionique du milieu.

Cette loi ne s'applique que pour valeurs de forces ioniques extrêmement faibles (jusqu'à $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ pour des électrolytes de type 1:1 et $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ dans le cas d'électrolytes de type 3:1). Toutefois, le modèle peut être étendu à des milieux de force ionique plus élevée (jusqu'à $5.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ pour les électrolytes de type 1:1) en tenant compte de la taille effective de l'ion solvaté. L'équation (79) devient alors :

$$(80) \quad \log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B a_i' \sqrt{I_m}}$$

où B est un second coefficient de Debye-Hückel ;
 a_i' , la distance minimale d'approche (pm).

Dans les deux équations précédentes, A et B sont des constantes caractéristiques du solvant, essentiellement dépendantes de la température et de la pression. A titre d'exemple, les coefficients relatifs à l'eau à 25°C et à pression atmosphérique s'établissent à $A = 0,509 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$ et $B = 3,284.109 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-1}$ [9].

Comme nous venons de le voir, la théorie de Debye-Hückel ne s'applique que pour des solutions diluées et ne tient que compte que des interactions à longue distance entre les ions. Des extensions tenant compte des interactions à courte distance ont donc été proposées de manière à étendre son domaine d'application.

A4.2. Modèle de Davies

Dans ce modèle [10], un terme correctif supplémentaire, purement empirique, est introduit dans l'équation de Debye-Hückel afin de pallier l'écart observé expérimentalement lorsque la force ionique est supérieure à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Le logarithme décimal du coefficient d'activité d'un ion i s'exprime alors comme suit :

$$(81) \quad \log \gamma_i = -0,509 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0,3 I_m \right)$$

Ce modèle permet d'étendre le domaine de validité de la loi de Debye-Hückel à des milieux de force ionique allant jusqu'à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ environ.

A4.3. Théorie des Interactions Spécifiques (TIS)

Ce modèle également empirique reprend l'équation de Debye-Hückel en y ajoutant un terme prenant en compte les interactions à courte distance entre ions de charge opposée [11,12]. Ce type d'interactions, dites spécifiques, est négligeable entre deux ions de même signe en raison de la répulsion coulombienne. Le logarithme décimal du coefficient d'activité d'un ion i s'exprime alors selon :

$$(82) \quad \log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B a_i' \sqrt{I_m}} + \sum \varepsilon(i, j) \cdot m_j$$

où $\varepsilon(i,j)$ sont les coefficients d'interaction spécifique, caractéristiques d'un couple d'ions (i,j) . Ceux-ci doivent être calculés pour tous les ions présents en solution. Ce terme est considéré comme nul pour un couple d'ions portant des charges de même signe ;
 m_j , la masse de l'ion j ;

Ce modèle peut être appliqué pour des solutions dont les forces ioniques sont inférieures à $3,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour des électrolytes de type 1:1 et 1:2.

A4.4. Modèle de Pitzer

Le modèle de Pitzer, conçu pour décrire les propriétés thermodynamiques de solutions aqueuses contenant de nombreux électrolytes depuis la dilution infinie jusqu'à des concentrations très élevées (jusqu'à 6 mol.kg^{-1}) peut être considéré comme un prolongement à la fois de la théorie de Debye-Hückel et de la théorie d'interaction spécifique [13]. Dans sa forme la plus générale, ce modèle permet, par l'introduction de termes de troisième ordre, de rendre compte des interactions non électrostatiques résultant de toutes les combinaisons d'ions envisageables : interaction entre ions de même signe, entre trois ions, voire entre ions et espèces neutres. L'expression du coefficient d'activité moyen est alors donné par l'équation :

$$(83) \quad \log \gamma_i = -z_i^2 A^\Phi \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + 1,2 \sqrt{I_m}} + \frac{2}{1,2} \ln (1 + 1,2 \sqrt{I_m}) \right) +$$

$$m \frac{2\Pi \nu}{\Sigma \nu} \left(2\beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{2I_m} \left(1 - e^{-2\sqrt{I_m}} (1 + 2\sqrt{I_m} - 2I_m) \right) \right) + 3 C^\Phi m^2 \frac{2\Pi \nu^{\frac{3}{2}}}{\Sigma \nu}$$

où A^Φ est le coefficient osmotique de Debye-Hückel, égal à $0,392 \text{ kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$ ($\theta = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$) ;
 $\beta^{(0)}$ et $\beta^{(1)}$ sont les paramètres empiriques relatifs aux interactions des paires d'ions ;
 C^Φ est un paramètre relatif aux interactions triples entre deux ions semblables et un troisième de signe contraire.

Annexe 5. Données nécessaires à la détermination de la spéciation du thorium et des espèces phosphatées

Tableau A6.1. Espèces considérées pour la spéciation des espèces phosphatées [14].

Espèce	Réaction d'équilibre	log K° (25°C)	log K° (100°C)
H ₃ PO ₄	HPO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺ ⇌ H ₃ PO ₄	9,3751	9,8805
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ ⇌ H ₂ PO ₄ ⁻	7,2054	7,2876
PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻ ⇌ PO ₄ ³⁻ + H ⁺	-12,3218	-12,076
NaHPO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻ + Na ⁺ ⇌ NaHPO ₄ ⁻	0,92	N.D.
H ₄ P ₂ O ₇	2 HPO ₄ ²⁻ + 4 H ⁺ ⇌ H ₄ P ₂ O ₇ + H ₂ O	15,9263	17,8315
H ₃ P ₂ O ₇ ⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + 3 H ⁺ ⇌ H ₃ P ₂ O ₇ ⁻ + H ₂ O	14,4165	15,9319
H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺ ⇌ H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ + H ₂ O	12,0709	13,3079
HP ₂ O ₇ ³⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ ⇌ HP ₂ O ₇ ³⁻ + H ₂ O	5,4498	7,1267
P ₂ O ₇ ⁴⁻	2 HPO ₄ ²⁻ ⇌ P ₂ O ₇ ⁴⁻ + H ₂ O	-3,7463	-2,3903
NaHP ₂ O ₇ ²⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + Na ⁺ + H ⁺ ⇌ NaHP ₂ O ₇ ²⁻ + H ₂ O	6,9498	N.D.
Na ₂ P ₂ O ₇ ²⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + 2 Na ⁺ ⇌ Na ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ + H ₂ O	0,4437	N.D.
NaP ₂ O ₇ ³⁻	2 HPO ₄ ²⁻ + Na ⁺ ⇌ NaP ₂ O ₇ ³⁻ + H ₂ O	-1,4563	N.D.

Tableau A6.2. Espèces considérées pour la spéciation du thorium. [14].

Espèce	Réaction d'équilibre	log K° (25°C)	log K° (100°C)
Th(OH) ³⁺	Th ⁴⁺ + H ₂ O ⇌ Th(OH) ³⁺ + H ⁺	-3,8871	-3,0174
Th(OH) ₂ ²⁺	Th ⁴⁺ + 2 H ₂ O ⇌ Th(OH) ₂ ²⁺ + 2 H ⁺	-7,1068	-5,0887
Th(OH) ₃ ⁺	Th ⁴⁺ + 3 H ₂ O ⇌ Th(OH) ₃ ⁺ + 3 H ⁺	-11,8623	N.D.
Th(OH) ₄ (aq)	Th ⁴⁺ + 4 H ₂ O ⇌ Th(OH) ₄ + 4 H ⁺	-16,0315	-12,2516
Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺	2 Th ⁴⁺ + 2 H ₂ O ⇌ Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺ + 2 H ⁺	-6,4618	-4,4916
Th ₄ (OH) ₈ ⁸⁺	4 Th ⁴⁺ + 8 H ₂ O ⇌ Th ₄ (OH) ₈ ⁸⁺ + 8 H ⁺	-21,7568	-14,0336
Th ₆ (OH) ₁₅ ⁹⁺	6 Th ⁴⁺ + 15 H ₂ O ⇌ Th ₆ (OH) ₁₅ ⁹⁺ + 15 H ⁺	-37,7027	-23,1789

Tableau A6.3. Espèces considérées pour la spéciation du thorium en présence d'espèces phosphatées [14].

Espèce	Réaction d'équilibre	log K° (25°C)	log K° (100°C)
Th(H ₃ PO ₄) ⁴⁺	Th ⁴⁺ + HPO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺ ⇌ Th(H ₃ PO ₄) ⁴⁺	11,1197	N.D.
Th(H ₂ PO ₄) ³⁺	Th ⁴⁺ + HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ ⇌ Th(H ₂ PO ₄) ³⁺	11,7061	N.D.
Th(H ₂ PO ₄) ₂ ²⁺	Th ⁴⁺ + 2 HPO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺ ⇌ Th(H ₂ PO ₄) ₂ ²⁺	23,207	N.D.
Th(HPO ₄) ²⁺	Th ⁴⁺ + HPO ₄ ²⁻ ⇌ Th(HPO ₄) ²⁺	10,6799	N.D.
Th(HPO ₄) ₂ (aq)	Th ⁴⁺ + 2 HPO ₄ ²⁻ ⇌ Th(HPO ₄) ₂	22,6939	23,0464
Th(HPO ₄) ₃ ²⁻	Th ⁴⁺ + 3 HPO ₄ ²⁻ ⇌ Th(HPO ₄) ₃ ²⁻	31,1894	N.D.

N.D. : Donnée non disponible

Annexe 6. Fractions amorphes des échantillons irradiés sous faisceaux d'ions puis lixiviés

Tableau A6.1. Fractions amorphes f_a associées aux différentes fluences ϕ d'irradiation pour les échantillons utilisés lors des tests de lixiviation.

Fluence ϕ (cm ⁻²)	Fraction amorphe f_a				
	Kr-840 MeV	Xe-450 MeV	S-410 MeV	I-170 MeV	Au-4 MeV *
0	0	0	0	0	0
5.10^{11}	$0,20 \pm 0,05$	---	---	---	---
10^{12}	$0,40 \pm 0,05$	---	$0,30 \pm 0,10$	---	$0,1 \pm 0,1$
2.10^{12}	$0,60 \pm 0,05$	---	---	---	---
$2,5.10^{12}$	$0,80 \pm 0,05$	---	---	---	---
3.10^{12}	---	$0,95 \pm 0,05$	---	---	---
4.10^{12}	---	---	---	$0,4 \pm 0,1$	---
5.10^{12}	---	---	$0,45 \pm 0,10$	---	$0,6 \pm 0,1$
7.10^{12}	$0,95 \pm 0,05$	---	---	---	---
8.10^{12}	---	1	---	---	---
10^{13}	1	---	$0,50 \pm 0,10$	$0,95 \pm 0,10$	$0,8 \pm 0,1$
2.10^{13}	1	1	---	---	---
5.10^{13}	---	---	$0,55 \pm 0,10$	---	$0,9 \pm 0,1$
10^{14}	---	1	---	---	$0,8 \pm 0,1$
2.10^{14}	---	1	---	---	$0,9 \pm 0,1$
10^{15}	---	---	---	---	1
5.10^{15}	---	---	---	---	1

Références bibliographiques

- [1] G. Charlot, dans : "*Les méthodes de la chimie analytique*", Ed. Masson et Cie, Paris, 1966.
- [2] N. Dacheux, J. Aupiais, *Anal. Chem.*, 69, 2275, 1997.
- [3] Programme DIFFRAC-AT V 3.1, *Socabim 1986, 1991* – Siemens 1991.
- [4] M. Evain, dans : "*U-Fit Program*", Institut des Matériaux de Nantes, France, 1992.
- [5] N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, V. Brandel, J. Emery, M. Quarton, M. Genet, *Mat. Res. Bull.*, 40, 2225, 2005.
- [6] N. Clavier, dans : « *Elaboration de Phosphate Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU/Monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique* », Thèse de l'université Paris-Sud-11, IPNO-T-04-15, 2004.
- [7] I. Grenthe, dans : "*Modelling in aquatic chemistry*", Eds. I. Grenthe & I. Puigdomenech, OCDE/AEN, Paris, 1997.
- [8] C. Jaussaud, dans : "*Contribution à l'étude thermodynamique de l'hydrolyse de Pa(V) à l'échelle des traces par la technique d'extraction liquide-liquide avec la thenoyltrifluoroacetone (TTA)*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-03.01, 2003.
- [9] R.J. Lemire, J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M.H. Rand, J. Rydberg, K. Spahiu, J.C. Sullivan, W.J. Ullman, P. Vitorge, H. Wanner, dans : "*Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*", Eds. OCDE/AEN, Paris, 2001.
- [10] C.W. Davies, dans : "*Ion association*", Ed. Butterworths, Washington, 1962.
- [11] G. Scatchard, *Chem. Rev.*, 19, 309, 1936.
- [12] E.A. Guggenheim, dans : "*Applications of statistical mechanics*", Ed. Clarendon Press, Oxford, 1966.
- [13] K.S. Pitzer, dans : "*Activity coefficients in electrolyte solutions*", Eds. CRC Press Boca Raton, 1991.
- [14] J. Van der Lee, L. de Windt, dans : "*CHESS Tutorial and cookbook*", Rapport technique n°LHM/RD/99/05, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 1999.